

助觸媒作用*に就て(其の二)

川 北 公 夫

前號(本誌 11, 34~42(昭12))に於ては促進作用と之に類似する作用との間の關係或はその區別並に促進作用の作用機構の概念を掴み得たと思ふ。筆者は次に、混合觸媒の活性度とその結晶構造との關係、促進劑添加アムモニア觸媒に對する H_2 及 N_2 の吸着、アムモニア觸媒の還元に際しての促進劑の抑制作用の機構、アムモニア觸媒の酸化物の狀態に於ける促進劑の分布等に就き論及しようと思ふ。

〔III〕 混合觸媒の活性度とその結晶構造との關係

固體表面による觸媒作用は表面原子の排列又は表面原子間の距離に何等かの重大なる關係が存在す可き筈であると云ふことは既に Langmuir³⁴⁾ 及 Balandin³⁵⁾ が提唱した所である。併しながら不幸にして現今迄斯る問題を明確に説明出来る實驗的證明が無かつたのである。メチルアルコールの分解は $ZnO-Cu$ 觸媒の結晶構造の變移によつて影響される³⁶⁾。又・Eckell³⁷⁾ は一酸化炭素と酸素の反應に對する活性化熱はアルミナ-酸化鐵觸媒の結晶格子の大きさに影響されることを觀てゐる。尙此の外にも混合觸媒の活性度が結晶構造と關係があることを指摘した研究がある^{38), 39)}。

Long, Frazer 及 Ou⁴⁰⁾ は若し觸媒の活性度と表面原子の排列との間に何等かの關係が存在するとせば上記の如き現象が表面原子排列を實際に變へることによつて實驗的に觀察出来るであらうとの見地より、Fe, Ni, Co 及 Cu の四金屬の内二つを混合した混合觸媒を兩成分の量を各々變へてつくり、他は同一條件で作つてその結晶構造をX線廻折によつて決定し、混合觸媒の活性度はベンゼンの水素化によるシクロヘキサンの生成反應に於てシクロヘキサンの一定量が一定時間に来る溫度を以て比較した。實驗結果は第三表に示すが如き値を得た。

第三表 (f. c. c. は面心立方格子, b. c. c. は體心立方格子, h. c. p. は最密六方晶系格子)

觸 媒 組 成 %	溫度(下記%の conversion を與へる)			格 子 型	格 子 恒 數 (Å)
	10%	50%	90%		
100 Ni	53	66	72	f. c. c.	3.5154±0.0006
100 Fe				b. c. c.	2.8602±0.0007
100 Co		43	61	f. c. c.	3.5343±0.0010
100 Cu				{ h. c. p. f. c. c.	3.6059±0.0005
74.7Ni—25.3Fe	90	108	126	f. c. c.	3.5430±0.0007
49.1Ni—50.9Fe	93	120	131	f. c. c.	3.5615±0.0009
24.1Ni—75.9Fe	100	129	149	{ f. c. c. b. c. c.	3.5837±0.0009 2.8623±0.0006
76.4Ni—23.6Co	50	73	86	f. c. c.	3.5209±0.0008
54.6Ni—45.4Co	48	69	87	f. c. c.	3.5243±0.0007
28.4Ni—71.6Co			87	f. c. c.	3.5295±0.0011

* 此の言葉は Promoter Action の譯として理化學辭典によつた。然し一般に促進作用なる言葉を以て通用してゐるから筆者は本文中は之を用いた。

71.8Ni—28.2Cu	119	148	161	f. c. c.	3.5386±0.0006
46.4Ni—53.6Cu	91	115	126	f. c. c.	3.5646±0.0008
21.0Ni—79.0Cu	90	111	126	f. c. c.	3.5951±0.0008
75.8Fe—24.2Co				b. c. c.	2.8556±0.0007
50.0Fe—50.0Co				b. c. c.	2.8506±0.0008
25.1Fe—74.9Co	63	80	98	b. c. c.	2.8400±0.0010
				f. c. c.	3.5441±0.0007

第三表に於て觸媒が不活性なるもの或は活性度が一定しないものを挙げると 100 Fe, 100Cu, 75.8Fe—24.2Co 及 50Fe—50Co であつて他は皆活性である。茲に於て興味あることには此の反應に於て活性なるものは皆格子型が面心立方格子 (f. c. c.) である。之に反して不活性なるものは主として體心立方格子 (b. c. c.) である。

之を要するにベンゼンの水素化反應に於ては面心立方格子型の觸媒が活性であつて體心立方格子型は不活性である。例へば鐵は不活性にして體心立方格子であり、Ni—Co, Ni—Cu 等は活性にして面心立方格子である。

併し、之は如何なる水素化反應にも適用出来る推論ではなく、實際我々はエチレンの水素化に鐵や體心立方格子の Fe—Co 觸媒が非常に良い觸媒であることを知つてゐる。故に上述の論議は一般的なものではない。

次に Schwab 一派の研究者^(41, 42, 43) は種々の混合觸媒に就て N_2O の分解の動力學を研究し混合觸媒の作用機構及構造に就て種々の推論を下してゐるから之を御紹介しようと思ふ。

$N_2O \rightarrow N_2 + 1/2 O_2$ なる反應の觸媒として CuO, ZnO, MgO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 等の單獨及混合觸媒に就て研究を行つてゐる。觸媒を單獨に使用した場合上記の反應に就ては $CuO > MgO > Al_2O_3 > ZnO > TiO_2 > Cr_2O_3 > Fe_2O_3$ の順に活性度が低下するのである。

N_2O の分解に就て、上記の如き金屬酸化物の混合觸媒の活性度を比較するのに如何したかと云ふと、反應動力學的に此の反應の見掛上の活性化熱を求めて比較したのであつて、先づ反應速度恒數に相當する恒數を求めるのに dynamic な方法により實驗的に速度を測定して Arrhenius の式に當嵌るやうに式を出して來て、

$$k' = \frac{a}{1-a}$$

を得た。茲に、 a は相對反應量で $a = \frac{a-c}{a}$ (a は N_2O の初濃度、 c は反應終期に於ける N_2O の濃度) である。此の場合 dynamic な方法であるから流速度と反應時間、其他の條件を一定に保つことによつて求まる。

茲に於て、 $\ln k' = B - \frac{q}{R \cdot T}$ により $\ln k' - \frac{1}{T}$ 圖の直線の傾斜より q 及 B が求まる。但し q は見掛上の活性化熱 B は活性度の自然對數を意味する。

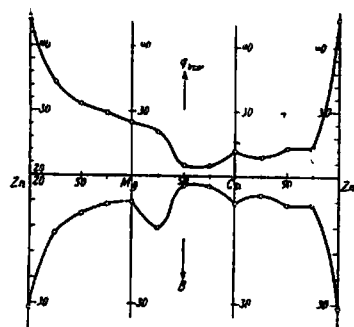
扨て、種々の單獨及混合觸媒に就て q 及 B の値を見ると第四表の如くなつてゐる。

第 四 表

觸 媒	P (Kcal)	B
CuO unglüht	24.0	22.5
CuO geglüht	24.0	22.1
MgO "	28.1	22.0

ZnO	44.5	30.8
25% MgO/75% ZnO	34.2	24.5
50% MgO/50% ZnO	31.0	23.0
75% MgO/25% ZnO	29.6	22.6
25% ZnO/75% CuO	23.0	21.5
50% ZnO/50% CuO	24.4	22.2
75% ZnO/25% CuO		
25% MgO/75% CuO	21.6	20.7
50% MgO/50% CuO		
75% MgO/25% CuO	26.8	24.1

第四表より ZnO—MgO 觸媒に就ての q は大體 MgO 單獨と ZnO 單獨との中間にある。次に興味あることには MgO—CuO 觸媒に就ての q は單獨の MgO 及 CuO の兩者の q よりも小さくなつてゐる場合があることである。又 CuO—ZnO 觸媒の q は CuO 單獨の q と餘り變らないのである。之等の結果を圖で示すと第十四圖の如くなつてゐる。



第十四圖

CuO, MgO, ZnO の三者に就て比較すると次のやうな關係が存在する。

觸 媒	活 性 化 熱	作 用 機 構
ZnO—MgO	兩者の和の略平均	兩成分の略和
ZnO—CuO	CuO 單獨の場合と略同し	Sintering 防止(構造的促進作用)
CuO—MgO	兩者のどちらよりも小	兩成分の境界線に新活性中心の生成 (Synergetische Verstärkung)

尙此外に CuO—Cr₂O₃ に就ては CuO の活性度は Cr₂O₃ の添加によつて著しく低下することを見てゐるが、此の場合は兩者が不活性化化合物をつくるのであらうと云つてゐる。又 CuO—Al₂O₃ に就ては、此の場合活性化熱が増加するのにも拘らず活性度が增加すると云ふ面白い現象を呈してゐる。此の説明として CuO と Al₂O₃ とが CuAl₂O₄ をつくりそれが CuO と共に觸媒として作用するものと考へた。

上述の Schwab 一派の研究は反應動力學的な見地より促進作用を觀て行かうと云ふのであるが其後 Schwab は研究を續行して上の研究によつて得た推論を直接X線的に調査して⁴¹⁾それが正しいことを證明しようと試みたのである。先づ、

(1) CuO—ZnO 系に就ては、夫自身觸媒として不活性なる ZnO は此の場合 CuO に對して有效なる促進劑として作用するが、反應の活性化熱が餘り變らぬ故、ZnO の作用は單に CuO のSintering 防止にあると考へたが、混合觸媒の X 線圖は豫想通り各成分のものゝ和として現れ、何等新化合物の生成が無いのである。

(2) CuO—MgO 系に就ては、此の場合の促進作用は著しく大きく且活性化熱も兩成分の何れよりも低下



第十五圖

することから、CuO と MgO との相境界に新活性中心が生ずるものと考へたが、X線圖も第十五圖に示すように全く各成分の線からなり、促進作用が化合物の生成等に基づくものでないことを示してゐる。

(3) CuO—Cr₂O₃ 系に就ては、CuO の活性度は Cr₂O₃ の添加によつて著しく低下することから、両者が不活性化化合物をつくるものと考へたが、X線圖に於ても CuO の線が全く消失してゐる。新化合物の線は Cr₂O₃ の粒子が非常に細い爲全體にカブリを生じその爲に判然現れない。

(4) CuO—Al₂O₃ 系に就ては此の場合現れる促進作用は活性化熱が増加するに拘らず活性度が著しく増すと云ふ一見妙な現象を示すのである。此の説明として CuO と Al₂O₃ とが CuAl₂O₄ をつくりそれが CuO と共に觸媒として作用するものと考へたが、X線圖に於ても Al₂O₃ が全く消失してゐる。新化合物の線は結晶粒子が非常に小さい爲に現れないが、CuO の線の幅が廣く帶となり CuO 自身も Al₂O₃ の作用を受けて粒が細くなつたことを示してゐる。即ち觸媒の表面が大きくなり活性度が増すことが解る。(1)—(4)は N₂O の分解の觸媒として用ひたのであるが、肉桂酸の水素添加をも研究し、

(5) Cu—Ni 系に就ては、此の場合肉桂酸の水素添加に大なる促進作用が現れるが、活性化熱が不明の爲その機構はよく解らなかつたが、Cu と Ni 及 Cu—Ni の結晶構造を調査してゐる。Cu と Ni の結晶格子は殆ど同じであるが Cu の方が格子恒数が少し大きい。混合觸媒の X線圖は兩成分の混合比に應じて Cu の線と Ni の線との中間に線が現れる。即ち Cu と Ni とが混晶をつくりその格子恒数の變化に伴ひ觸媒活性が變化することが解る。尚その混合觸媒の線をよく調べると種々の成分比の混晶に相當する種々の格子恒数を持つ所の線が同時に現れてゐることである。従つて促進作用の機構としては上記(1)—(4)のもの以外に種々の混晶の境界線に基づく新活性中心の生成をも併せ考へなければならぬ。

以上の如く促進作用といつても數種の作用機構によつて起るものであつて、従つて必ずしも同一の機構によつて起るものではない。

Schwab の以上の促進作用に對する推論に就て、最近 Balandin 及 Rubinstein⁴⁵⁾ がイソアミルアルコールの脱水素及脱水反應に於ける Ni—Al₂O₃ 混合觸媒の活性度を反應動力學的に研究して Schwab の説が正しいか否かを觀てゐるが Balandin は該説を實驗結果の上から支持してゐる。

〔IV〕 促進劑添加アムモニア觸媒に對する H₂ 及 N₂ の吸着

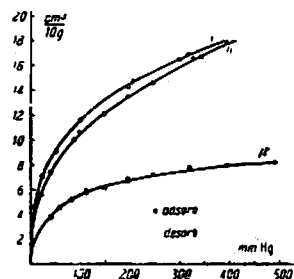
アムモニア合成反應に於て Fe—Mo 觸媒 (約20% の Mo) は非常に初期の活性度が高いが併し非常に又不安定で疲勞し易いものであることは既に Mittasch 及 Kuenecke³⁾ により認められてゐる所である。此時 Al₂O₃ を加へると安定な觸媒となり又上記のものよりも高い活性度を有するものが出来る。Roiter, Gauchmann 及 Leperson⁴⁶⁾ は①觸媒疲勞の原因、② Al₂O₃ 添加の影響等を探究せんが爲先づ H₂ 及 N₂ の吸着量の測定より該問題を觀て行かうとした。用ひた觸媒は下記のものである。

觸 媒 No.	觸 媒 の 組 成	初 期 活 性 度 % NH ₃	
		1 氣 壓 下	150 氣 壓 下
1	20% Mo + 80% Fe	0.02%	0.3
1-y	20% Mo + 80% Fe	100時間の反應により疲勞せるもの	
2	18.5% Mo + 74.1% Fe + 7.4% Al ₂ O ₃	0.013%	1.9—2.2%

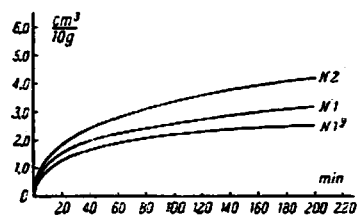
觸媒の還元は乾燥せる N_2/H_2 混合瓦斯を150氣壓下に於て $400^\circ C$ で行ふ。實驗結果を次に示すと、

(1) $-184^\circ C$ に於ける H_2 の van der Waals の吸着を観ると第十六圖の如く 1-y の疲勞觸媒は甚しく吸着量が減少してゐる。次に觸媒2は1よりもむしろ僅か吸着量は減少してゐることを観る。

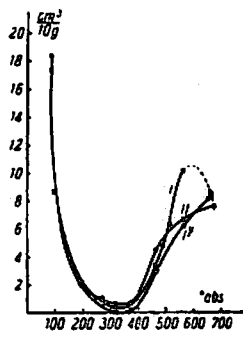
(2) $200^\circ C$ に於ける H_2 の吸着速度を比較すると第十七圖の如く觸媒2は1に比して速度が大である。又疲勞せる 1-y 觸媒は1に比して速度が小である。



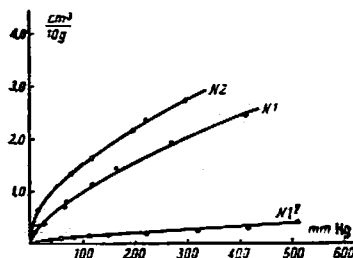
第十六圖



第十七圖



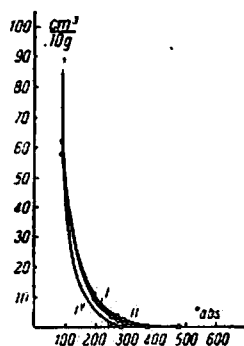
第十八圖



第十九圖

(3) 尚 H_2 の $50cm$ に於ける等壓曲線を観ると第十八圖の如く觸媒1は $-180^\circ C$ より $+25^\circ C$ に於ては吸着の著しき減少があり $+25^\circ C$ 以上に於ては段々吸着量増加し、 $425^\circ C$ に於て極大値を示す。觸媒2は1と同様の傾向を示すが極大値が高温度側にづれて来る。觸媒 1-y は全般にわたつて吸着量が小である。

(4) 次に N_2 の $0^\circ C$ に於ける吸着等溫線を観ると第十九圖の如く觸媒2は最も上昇を示し、1, 1-y の順に下降を呈してゐる。



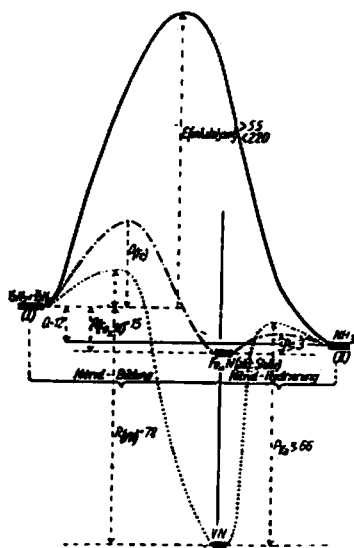
第二十圖

(5) N_2 の等壓曲線を観ると第二十圖の如く温度の上昇に伴つて吸着は著しく減少 $200-250^\circ C$ に於ては事實上測定出来ない程度の僅少なものになる。而して $450^\circ C$ に於ては全く何等の收着を観察することが出来ないのである。之は注目すべき現象である。

實驗は以上であるが $0^\circ C$ 及 $50^\circ C$ の N_2 の吸着等溫線より觸媒 1 に就て計算せる N_2 の吸着熱は $10gr$ の觸媒に $1.25-0.75 ccm$ の N_2 の表面被蔽に於て $5500-3700 cal$ の値を示してゐる。又觸媒 2 に就て同様の計算を行ふと吸着熱として $12000 cal$ を得る。

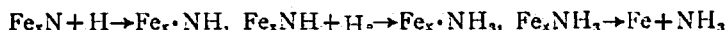
扱て、アムモニア合成觸媒作用の從來の諸研究を観ると窒素の表面化合物を認めてゐる。話は一寸横道にそれるが茲で簡単に從來のアムモニア合成觸媒反應に就て最も確からしいと考へられてゐる機構を述べようと思ふ⁴⁾。 N_2 と H_2 よりアムモニア生成の機構を解り易く圖解すると第二十一圖の如くなる。

第二十一圖に於て出發物質 $(\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2)$ より最後の (NH_3) に直接觸媒無くして反應せしめるならば非常に高い活性化エネルギー ($55-220 Kcal$) を要する。此時反應の實熱量として $12 Kcal$ の値を示す。



第二十一圖

今觸媒を用いた場合は如何なるかと云ふと先づ反應は二段に別れて、(1) 窒化物生成、(2) 窒化物水素化となり、上記(1)及(2)の活性化エネルギーとして夫々 0 及 p を要するわけである。0 及 p は觸媒として用ひる金屬によつて異なるであらうが出来るだけ小であれば (例へば 30-40 Kcal 以下) 觸媒として其の金屬は有效である。今 Fe と V について之等のエネルギー關係が如何なるかと云ふと第二十一圖の如く Fe は 0 及 p が比較的小であるが V は非常に大きい。實際問題としては Fe は非常に良い觸媒であり V は全く作用がない。Fe の活性表面に出来る窒化物の生成熱 R は 15 Kcal と考へられてゐるから、斯る表面窒化物は NH_3 に對して 3 Kcal の吸熱である。従つて第二の窒化物水素化反應は比較的低い、3 Kcal より高くない活性化熱で起る。故に窒化物生成があれば直ちにそれが水素化され全體としては次の如き階段反應となつて進むのである。



大體以上の如き考へが最も現在有力であるが、茲で話を本筋に戻すと、若し表面化合物 Fe_xN をつくと考へるとアムモニア合成の溫度で Fe に對する N_2 の吸着は相當量あるものと考えられる。併し Roiter 等の研究では測定し得る吸着量がなかつたのであつて彼は從來のアムモニアの機構に疑を持つてゐる。

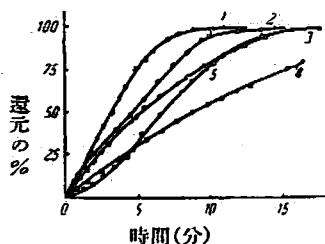
一方又、Emmett 及 Brunauer⁴⁵⁾ は觸媒に對する N_2 或は H_2 の吸着速度が N_2 と H_2 の反應速度を決定するものであると考へてゐるが Roiter 等は之に就ても疑問を持つてゐる。茲に於て併し筆者は此の Roiter の研究は必ずしも從來のアムモニアの機構に就ての反證を擧げたものとは考へられないのであつて唯彼は吸着量の無い點のみを問題としてゐるのであるが測定の精密度を充分吟味して極精密なる測定を行ふことにより解決され得る問題であらうと思ふ。

次に觸媒が疲れると云ふ現象は明かに觸媒處理の間に表面の減少又は再結晶が起ることによるものであると考へられる。即ち觸媒 1 及 1-y による水素の吸着等溫線は 1-y の方が遙に下降してゐることからも解る。

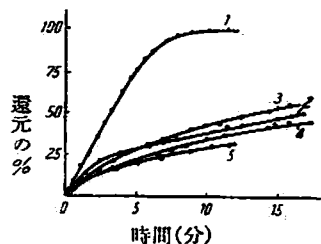
Al_2O_3 の添加は再結晶を防止することによつて初期表面の面積減少を保護することになる。又活性中心は非常に増加し、 N_2 の吸着熱を觸媒 1 及 2 に就て比較すると上述の如く觸媒 2 の方が非常に大であることから解る。

[V] アムモニア觸媒の還元に際しての促進劑の抑制作用の機構⁴⁹⁾

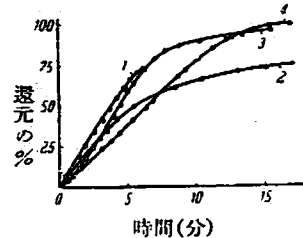
アムモニア觸媒を得る爲 Magnetit の還元に際して促進劑が如何様に影響するか即ち觸媒の還元速度に及ぼす促進劑の影響に就ては既に G. L. Natanson によりて研究され (a) Fe_3O_4 : Al_2O_3 , Kalium Aluminat (溶), (b) Fe_3O_4 : K_2O , KF (不溶), (c) Fe_3O_4 : BeO , (d) FeO : MgO (溶), に就て水素による觸媒の還元速度が測定せられてゐる。Natanson の結果は第二十二圖によつて示される。



1. 促進剤を加へざる純粹の Fe_3O_4
2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\% \text{K}_2\text{O}$ (純粹の酸化物)
3. 促進剤を加へざる Fe_3O_4 (少量の不純物含有)
4. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\% \text{BeO}$ (純粹の酸化物)
5. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\% \text{KF}$ (少量の不純物を含有)



1. 促進剤を加へざる純粹の Fe_3O_4
2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{K}_2\text{O}$
3. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$
4. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$
5. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$



1. $\text{FeO} + 2\% \text{MgO}$ (1000° に加熱せるもの)
2. $\text{FeO} + 20\% \text{MgO}$
3. $\text{FeO} + 2\% \text{MgO}$
4. 促進剤を加へざる純粹の FeO

第二十二圖

第二十二圖の結果より同型 (isomorph), 溶解性の促進剤の内 Al_2O_3 , BeO 及 Kalium Aluminat は觸媒の還元速度を非常に抑制することが解る. 之に反して非同型, 不溶解性の促進剤 KF , K_2O は還元速度を抑制する程度が弱いのである. BeO は Fe_3O_4 と固溶體をつくり BeFe_2O_4 の如き化合物の生成が可能である. 唯 MgO のみは Fe_3O_4 と同型であるが觸媒の還元速度を抑制しない.

第五表

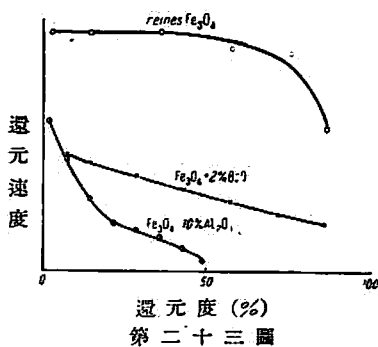
酸化物及促進剤	0-25%	25-50%	促進剤の性質
純粹の Fe_3O_4	1	1	Al_2O_3 痕跡 Fe_3O_4 に不溶, 觸媒に對して毒 Fe_3O_4 に溶解, 良い促進作用を呈す
不純物含有 Fe_3O_4	0.76	0.4	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\% \text{K}_2\text{O}$	0.87	0.51	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\% \text{BeO}$	0.38	0.30	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$	0.38	0.17	Fe_3O_4 に溶解, 非常に良い促進作用を呈す, 表面的活性
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{K}_2\text{O}$	0.44	0.11	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$	0.28	—	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$	0.22	—	
純粹の FeO	1	1	FeO に溶解, 全く促進作用を呈せず, 表面的不活性
$\text{FeO} + 2\% \text{MgO}$ (500°C に加熱)	1.42	1.27	
$\text{FeO} + 2\% \text{MgO}$ (1000°C に加熱)	1.9	1.4	
$\text{FeO} + 20\% \text{MgO}$	1.31	0.9	

第五表に於て 0-25%, 25-50% の頂は夫々 0-25%, 25-50% の還元に至る相対速度を示すもので純粋の酸化物を 1 とし他はそれに對する割合である。

第五表により促進剤を入れた場合の還元速度の遅速、並に促進剤の性質を比較して観ることが出来る。表より BeO , Al_2O_3 は著しく還元速度を抑制する。その代りアムモニア合成に良好なる促進作用を呈し、表面的にも活性である。之に反して MgO は還元速度をむしろ速める傾向がある。此の場合のみは全く促進作用なく表面的にも不活性である。此點は既に Kobosev, Jerofejef, Sluchowsky 及 Bogojawlenskaja⁵⁰⁾ が指摘した所である。

我々は茲に Kobosev 一派の研究により Al_2O_3 或は BeO の僅少量によりて Fe_3O_4 の還元が著しく抑制されると云ふ興味ある事實に遭遇したのである。即ち觸媒表面と Al_2O_3 或は BeO 分子とが非常に強い吸着性或は結合性を示してゐることが解る。従つて觸媒酸化物粒子の外部表面層の還元により還元鐵の表面には固溶體から還元によりて遊離する分子が非常に多くなる。今概略の計算を行ふと、凡ての Al_2O_3 の分子が觸媒還元粒子の表面上に存在すると假定し、促進剤の粒子半径が 1000 分子 ($\approx 3 \cdot 10^{-14} \text{cm}$) 以上の程度であるとすれば、1% の促進剤の濃度で還元觸媒粒子の全表面は 3% の還元よりも少ない程度でも Al_2O_3 吸着分子の層によつて全く蔽はれることになる。而して促進剤の存在によつて酸化鐵の還元が抑制されることは表面に廣範圍の單層の保護膜が出来ると考へられ、促進剤の觸媒還元抑制作用は水素分子が直接 Fe_3O_4 結晶表面へ入り込むのを遮蔽すると考へられる。1% の Al_2O_3 はこの遮蔽度を 60% 以上も有するのである。然らば表面の活性は如何かと云ふに觸媒の還元は抑制しても表面の活性度は確保してゐるのである。

促進剤を Fe_3O_4 に加へることは Fe_3O_4 の還元速度を變化せしめるのみならず又還元過程の動力學を變化せしめるのである。第二十三圖は純粋の Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\%$ BeO 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\%$ Al_2O_3 に就き還元度と還元速度との關係を示したものである。三曲線を比較すると反應



の次数は純粋の Fe_3O_4 は一次よりも低く、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\%$ BeO は大體一次、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\%$ Al_2O_3 は一次よりも高い次数であることが解る。 Fe_3O_4 の還元速度が段々減少することは最も還元の起り易い $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の分岐境界線が還元の進むにつれて段々長くなり、斯る境界面の増加が Fe_3O_4 の表面を減少せしめることに因るものである。

Al_2O_3 添加による Fe_2O_3 の表面活性度は Kobosev Dubrowskaja によつて促進剤添加及添加せざる Fe_2O_3 の O_2 に對する吸着能を比較して促進剤の觸媒酸化物に對する被覆度を求めてゐるが(次章に於て述べる)、之と

上述の還元速度抑制の實驗より求めた還元抑制度を比較すると第六表の如くなる。

第 六 表

% Al_2O_3	酸化鐵表面の被覆度(吸着測定による)%	還元抑制度 %
1	50	62
2	59	56
10	80	72

第六表より興味あることには全く異なる二つの方法によつて求めた値が大體同じ程度の値を

示すことである。即ち兩者の値の餘り變らぬことから觀ても明かに Al_2O_3 或は BeO を加へることにより起る酸化鐵の還元抑制は之等の促進劑分子が酸化鐵表面に強く吸着又は結合し水素分子の入り込むことを被蔽することによつて起るものであると云へる。又還元進行中は $\text{Fe}/$ 酸化鐵の境界面に於て促進劑 (Al_2O_3 , BeO , SiO_2) の難還元性の膜が生成されると考へられる。

促進劑の溶解性、表面活性度、還元抑制、促進作用の有無を Al_2O_3 , BeO 及 MgO に就て比較すると第七表の如くなる。(十有、一無)

第 七 表

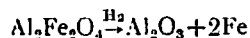
促 進 劑	酸 化 鐵	酸化鐵に對する溶解性	還元抑制能	表面活性度	促 進 作 用
Al_2O_3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$	+	+	+	+
BeO	Fe_3O_4	+	+	+	+
MgO	FeO	+	-	-	-

第七表に於て明かに、還元抑制能が+であれば表面活性度、促進作用は+である。

以上の研究は之を要するに次の如く結論することが出来る。

1) 酸化鐵表面の促進劑皮膜の存在は還元の際微細結晶の鐵の生成に役立つ。即ち鐵原子の運動性を小さくする。觸媒表面に於ける鐵原子は常に促進劑分子によつてその間隔が引き離され大きな結晶や粒子の生成することを妨げるのである。

2) 母體觸媒を活性ならしめる多くの促進劑例へば Al_2O_3 , BeO , SiO_2 等は母體の觸媒酸化物との化合物の形で溶けてゐる。例へば $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, BeFe_2O_4 等である。故に此の場合、水素による酸化物層の還元は實際は酸化鐵と促進劑の化合物の表面層の還元に歸着する。例へば



である。此時分離された促進劑分子(難還元性)の或るものは酸化鐵の表面に吸着され再び $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ の如き化合物をつくり酸化鐵の上に保護膜を作る。而して上の過程が循環するので還元抑制が起るものと説明される。

[VI] アムモニア觸媒の酸化物の状態に於ける 促進劑の分布⁵¹⁾

Natanson 及 Kobosev は Al_2O_3 の少量を Fe_3O_4 に加へることにより觸媒の還元速度が非常に低下することは促進劑分子とそれに隣接せる Fe_3O_4 分子との相互作用によるものではなくして、 Fe_3O_4 結晶の表面を Al_2O_3 分子の層によつて蔽ふことによるものであると提唱したのである。

Koboser 一派の人々は尙上の考察を確める可く促進劑を添加せざる及添加せる Fe_2O_3 による O_2 の吸着に就て調査したのである。

用いた觸媒は促進劑を添加せざる Fe_2O_3 で 500°C で乾燥脱水せるもの I, と同じく 220°C で乾燥脱水せるもの II 及 10% Al_2O_3 を加へた Fe_2O_3 である。實驗は

- 1) -190°C に於ける O_2 の吸着等溫線
- 2) 高温に於ける O_2 の脱着速度曲線
- 3) 400°C に於ける O_2 の吸着等溫線

を求めてゐる。一々實驗結果を記載することは省略するが吸着等溫線の傾向を觀ると加熱の溫度及時間が大であればある程吸着量が減少してゐる。尙促進劑を添加せざる及添加せる觸媒の

加熱による結晶粒子の變化を X 線的に Debye 圖をとつて調査してゐるが促進劑の有無に拘らず温度を上げると再結晶が起り加熱の條件等が一定であれば促進劑を添加せるものも添加せざるものも結晶の大きさは同じ程度であることを觀察してゐる。

次に -190°C の吸着等溫線より、促進劑添加及添加せざる觸媒の吸着能を比較して見る。今兩者の吸着量の比 γ

$$\gamma = \frac{\text{促進劑添加 } \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{促進劑を添加せざる } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ I}}$$

を求めてみると、種々の壓力の時の γ の平均値として

$$= 2.88$$

を得てゐる。今 -190°C に於ける吸着量の比は表面の比とも考へて差支へないから、促進劑を入れた酸化鐵の表面は促進劑を入れない酸化鐵 I の表面よりも 2.88 倍大きいことが解る。又促進劑を入れない酸化鐵 II の表面は上と同様にして求めると促進劑を入れない酸化鐵 I の表面の 58% である。故に促進劑を添加せざる酸化鐵 II の表面は促進劑添加酸化鐵の表面の $\frac{1}{5}$ である。

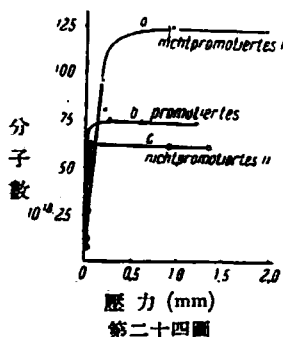
次に O_2 の酸化鐵表面よりの脱着の活性化熱を計算する爲 $150^{\circ}, 200^{\circ}, 250^{\circ}, 300^{\circ}$ 及 400°C に於ける脱着速度を測定し Arrhenius の式、 $v = k \cdot A e^{\frac{-Q}{RT}}$ (v : 脱着速度, A : 與へられた表面に對する O_2 の吸着量) により見掛上の脱着の活性化熱がきまる。

斯くして、①促進劑を添加せざる表面に對しては $Q = 10780 \text{ cal}$

②促進劑を添加せる表面に對しては $Q = 10940 \text{ cal}$

を得てゐる。上の Q の値は實際的には殆ど等しいから脱着の活性化熱に関するかぎり促進劑の添加の影響は餘りないと云へる。斯る事實から促進劑を添加せざる觸媒は勿論添加せる觸媒に於ても O_2 の吸着の中心は Al_2O_3 分子ではなくて Fe_2O_3 の分子であることが解る。

次に 400°C に於ける O_2 の吸着等溫線を求めて見ると第二十四圖の如くなる。第二十四圖に於て a は促進劑を添加せざる酸化鐵 I で c は同じく II, b は促進劑添加酸化鐵である。



1g の觸媒表面の飽和點に於ける吸着量 (吸着等溫線の水平の所) を吸着 O_2 分子の數で表はしたものは即ち 1g の表面の吸着中心の總數 (Z) である。第八表は促進劑を添加せざる酸化鐵 I 及 II と促進劑添加酸化鐵に就て吸着中心の總數 Z 及 Fe_2O_3 I に對する表面積の比 γ を第二十四圖の結果より求めて之を示したものである。

第 八 表

酸 化 物	Z	γ	$\frac{Z}{\gamma}$
促進劑を添加せざるもの I	$126 \cdot 10^{18}$	1	$126 \cdot 10^{18}$
II	$62 \cdot 10^{18}$	0.58	$107 \cdot 10^{18}$
促進劑添加	$75 \cdot 10^{18}$	2.88	$26 \cdot 10^{18}$

茲に於て γ は Fe_2O_3 I の表面を 1 として他は之に對する相對的の大きさであるから、 $\frac{Z}{\gamma}$ は

單位表面に就ての吸着中心の總數で即ち吸着中心の密度である。第八表より促進劑を添加せざる Fe_2O_3 I 及 II の $\frac{Z}{T}$ の値は割合接近してゐるが、之に反して 10% Al_2O_3 を加へた Fe_2O_3 は著しく小さい値で前者の $\frac{1}{4} - \frac{1}{5}$ である。即ち促進劑添加の影響は表面積は増大せしめるが吸着中心の密度は減少せしめると云ふ結果である。

更に話を進めて Fe_2O_3 の表面分子が Al_2O_3 によつて何パーセント被覆されるかを計算してみる。

今若し Al_2O_3 分子が Fe_2O_3 の表面分子を被覆しないとすると $\frac{Z}{T}$ の値は促進劑添加酸化鐵と促進劑を添加せざる酸化鐵とは同じでなくてはならない。即ち促進劑を添加せざる酸化鐵の方は平均 $116 \cdot 10^{18}$ であり促進劑添加酸化鐵の方は $26 \cdot 10^{18}$ であるから、後者は前者の 22.4% に相當する。故に促進劑添加酸化鐵の 77.6% の表面は Al_2O_3 によつて被覆されてゐる筈である。 Al_2O_3 の 10 重量パーセントは 14.6 の Molarprozent に相當するから大體平均した Al_2O_3 の分布と見做すと酸化鐵の表面の被覆度パーセントは 14.6% 程度である可きである。併しながら實驗結果は上述の如く 77.6% で之よりも非常に大である。故に Al_2O_3 は Fe_2O_3 結晶表面に對して非常に興味ある作用を有する表面的活性成分である。

促進劑添加酸化鐵 1 g. に於ける Fe_2O_3 の表面分子の總數は

$$\frac{75 \cdot 10^{18}}{1 - 0.776} = 340 \cdot 10^{18} \\ = 0.57 \cdot 10^{-3} \text{ g. mol. (=NS)}$$

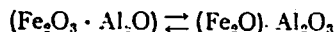
Al_2O_3 によつて占領されてゐる分子の數は $265 \cdot 10^{18} = 0.44 \cdot 10^{-13} \text{ g. mol}$ である。

1 g Fe_2O_3 に $0.57 \cdot 10^{-3} \text{ g. mol}$ の Fe_2O_3 があるとすれば酸化鐵結晶の表面に於て 1 mol. の Fe_2O_3 に對して

$$\frac{0.44 \cdot 10^{-3}}{0.57 \cdot 10^{-3}} = 0.776 \text{ mol } \text{Al}_2\text{O}_3$$

が存在する。

次に酸化鐵表面に於ける固溶體をつくつてゐる Al_2O_3 と吸着されてゐる Al_2O_3 との平衡を考へる。



固 溶 體 吸 着 層

上の關係によつて表はされる吸着平衡を考へる。

α を今 Al_2O_3 によつて表面が蔽はれる度合即ち被覆度とする。即ち

$$\alpha = \frac{\text{吸着 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 分子の數}}{\text{表面に於ける } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ の總數}}$$

である。p を觸媒に於ける Al_2O_3 の熱力學的濃度とする。S を觸媒の有效表面、N を吸着中心の密度 (1 cm² 結晶表面上の Fe_2O_3 分子の數) とする。吸着平衡 K は

$$K = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ の表面濃度 (=}\alpha\text{)}}{\text{表面に於ける } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ の固溶體の濃度 (=}(1-\alpha) p\text{')}}$$

で表はされる。p' : 固溶體に於ける Al_2O_3 の濃度。

1 g の觸媒に就て表面の Al_2O_3 分子の數は明かに αNS である。1 g の觸媒に就て ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) の濃度は

$$\frac{1}{p \cdot 102 + (1-p) 160} = \frac{1}{160 - 58p}$$

である。同じ 1g の触媒で Al_2O_3 の濃度は

$$\frac{p}{160-58p}$$

である。従つて 1g 固溶體に於ける Al_2O_3 の分子密度は

$$\frac{p}{160-58p} - a \cdot N \cdot S$$

である。

$$p' = \left[\frac{p}{160-58p} - aNS \right] : \frac{1}{160-58p} \\ = p - aNS (160-58p)$$

今例へば非常に Al_2O_3 の触媒に於ける濃度が小である (0.1迄位) 場合に於ては 58p を 160 に比べて無視し、

$$p' = p - 160 \cdot a \cdot N \cdot S$$

と考へる。然る時

$$K = \frac{a}{(1-a)(p-160aNS)}$$

にて表はされ、p の代りに重量パーセント r を持つて來ると、58p を無視して、

$$p = \frac{160}{102} \cdot \frac{r}{100} = 0.0160 r$$

となる。

今触媒を平均の結晶稜の長さが l である六面體の結晶粒から成立してゐるとすると

$$S = \frac{6}{ld} \frac{\text{cm}^2}{\text{g}},$$

Fe_2O_3 の比重を 5.2 として

$$S = \frac{1.1}{l} \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

を得る。

尙又、吸着中心の表面が Fe_2O_3 の素表面の表面と同じであるとする、

$$N = 0.6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{gZentr.}}{\text{cm}^2}$$

である。上の N の値を今 k と置く。上述の K の式に p, S, N 等の値を入れて a を出すと

$$a = \frac{1 + 0.016 r K + 10^{-7} k / l}{2 k 10^{-7} / l} \sqrt{\left[\frac{1 + 0.016 r K + 10^{-7} k / l}{2 k 10^{-7} / l} \right]^2 - 1.6 r l 10^5}$$

となる。

上式は a を K 及促進剤の量 (r) 及 Fe_2O_3 の結晶の大きさ (l) の函数で表はされたわけである。

K は實驗の値から求まつて來る。即ち

$$a = 0.776; NS = 0.57 \cdot 10^{-3}; p = 0.146; p' = 0.080$$

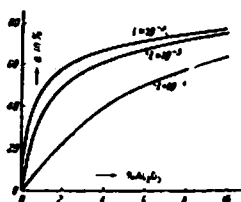
であるから K は

$$K = \frac{0.776}{0.224 \cdot 0.08} = 43.2$$

となる。今上記 a の式に k と K を入れて

$$\alpha = \frac{1 + 0.81r + 0.432 \cdot 10^{-5}/l}{0.864 \cdot 10^{-5}} \sqrt{\left[\frac{1 + 0.81r + 0.432 \cdot 10^{-5}/l}{0.864 \cdot 10^{-5}} \right]^2 - 1.6 \cdot 10^5 r \cdot l}$$

となる。此の最後の式は α を促進剤の重量パーセント (r) 及 Fe_2O_3 の結晶の大きさ (l) の函数にて表はされたわけである。



第二十五圖

第二十五圖は l の色々の値に對する α と % Al_2O_3 の關係を上式によりて求めたものである。第二十五圖により明かに相當大きな結晶の觸媒酸化物 ($l=10^{-5}\text{cm}$) に於ても 1% の Al_2O_3 によりて Fe_2O_3 の 50% の表面が促進剤の吸着分子によつて蔽はれることが解る。

此外にも促進剤の研究は多々あるが其の一及其の二に於て大體代表的な促進作用に關する研究は擧げた積りである尙特に項を設けて説明しなかつたが研究方法の面白いものに Brewer²⁰⁾ のアンモニア觸媒のアルカリ原子放出を調査し促進剤としての Al_2O_3 の觸媒に及ぼす影響を觀察したものがある。即ち白金線上に觸媒 (Fe_2O_3 に Al_2O_3 , K_2O を添加して還元せるもの) を塗りつけ電氣的に一定時間加熱し、之に對立する所に純鐵の極を置き、その鐵極の電壓を加減することに依つて放出される K^+ イオンのみをこの極の上に附着せしめたり、或はイオン及 K 原子を共に附着せしめ、後この鐵極に紫外線を投射して鐵極の光電効果を測定し、標準光電効果曲線と比較して、 K の附着量を計算し、この結果から始め觸媒から放出されたイオンと中性原子の割合を觀て行かうと云ふのである。Brewer の結果によると Al_2O_3 を含まぬ鐵觸媒に於ては加熱の初期に中性 K 原子の放出がイオン放出より遙に大であるが時間の経過と共に原子放出は認められぬ程減少する。然るに觸媒が Al_2O_3 を含む時は、この原子放出の時間が比較的長引き、又同じ程度のイオン放出をさせるに要する温度が高くなる。一旦 sinter させた觸媒は原子、イオン兩放出が共に増大する。斯る結果から Brewer は觸媒を sinter せしめるとアルカリが表面に彌散し易くなると考へてゐる。又 Al_2O_3 は半融溫度 (Sintering temperature) を高める作用があると考へてゐる。

[VII] 結 語

1) 從來の促進作用に關する研究結果は極言すれば各人各様と云つても差支へないが各研究に就て大體共通的な所を一言にして云ふならば促進剤の微量の存在は特に結晶構造を變化せしめたり又結晶格子の大きさを變化せしめたりすることなくして觸媒に作用し、觸媒結晶の生長を非常に抑制する即ち半融 (Sintering) を防ぐのである。

2) 混合觸媒の示す促進作用の場合は時に其が化合物生成によるものである。

3) Schwab 一派の研究者は促進剤の作用機構に就て大別して

i) Sintering 防止 (strukturelle Verstärkung)

ii) Synergetische Verstärkung

の二者を考へに入れ反應動力學的並に X 線的に之に對する證明を與へた。

4) Roiter 一派の研究者は Fe-Mo 觸媒に對する Al_2O_3 の影響は觸媒の再結晶或は表面積減少を防止し、且表面の活性中心が増加することにあると考へた。

5) Natanson 及 Kobosev 等は酸化鐵觸媒に促進剤が存在すると酸化鐵の水素による還元を抑制する作用があることを觀察し、この場合還元抑制の程度が強ければ強い程、表面的活性に

して促進作用の著しい觸媒が得られることを指摘してゐる。即ち簡単に次の關係が成立する。

還元抑制度 $\propto$ 促進作用

還元が抑制される説明として Spinel をつくるようなものであると $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ の如き化合物が出来、其が水素により



となり生成された Al_2O_3 は再び他の酸化鐵分子と結合し $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ を生成、上記反應を繰返すことによるものであると考へた。

6) Kobosev 一派の研究者は Al_2O_3 添加酸化鐵に就て酸素の吸着を測定し簡単な計算によりて1% の Al_2O_3 は約50% の酸化鐵結晶の表面を被覆することを認めた。

我々は、茲に以上の促進作用に關する研究結果を見る時、更に深く深く促進作用の機構に突き入ることが出来ない。又一般性のある理論を掴み出すことも出来ない。併しながら最近迄に新しく見出された諸事實に基いて茲に論議され得る時期でもない。只促進剤の性質なり促進作用の機構の究明に資する實驗的證據が確實に集められつゝあることを述べて此處に筆を止めようと思ふ。

昭和十一年十一月二十一日 物理化學雜誌會にて

文 獻 (其の二)

- | | |
|--|--|
| 34) Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 617 (1921). | 山, 本誌 9, 抄録 27 (昭和10). |
| 35) Balandin, Z. physik. Chem., 2 [B], 289 (1929). | 45) A. A. Balandin & A. M. Rubinstein, Z. physik. Chem., 31 [B], 195~213 (1936). |
| 36) Frohlich, Fenske & Danidson, Ind. Eng. Chem., 21, 109 (1929). | 46) W. Roiter, S. Gauchmann & M. Leperson, Acta Physicochimica U. R. S. S., 9, 145~158 (1936). |
| 37) Eckell, Z. Elektrochem., 38, 918 (1932). | 47) W. Frankenburger, Z. Elektrochem., 39, 45, 97, 269, 818 (1933). |
| 38) Kahlenberg & Ritter, J. Phys. Chem., 25, 89 (1921). | 48) Emmett & Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 56, 36 (1934). |
| 39) Remy & Schaefer, Z. anorg. allgem. Chem., 136, 149 (1924). | 49) N. I. Koboser, Acta Physicochimica U. R. S. S., 4, 829~840 (1936). |
| 40) J. H. Long, J. C. W. Frazer & E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 56, 1101~06 (1934). | 50) Koboser, Jerofejef, Sluchowsky & Bogojawlen-skaja, Acta Physicochimica U. R. S. S., 1, 483 (1934). |
| 41) G.-M. Schwab & H. Schultes, Z. physik. Chem., 25 [B], 411 (1934). | 51) A. Dubrowskaja & N. I. Koboser, Acta Physicochimica U. R. S. S., 4, 841~858 (1936). |
| 42) G.-M. Schwab & H. Schultes, Z. angew. Chem., 45, 341 (1932). | 52) 後藤, 本誌8, 抄録5 (昭和9); A. K. Brewer, J. Chem. Phys., 2, 116 (1934). |
| 43) G.-M. Schwab & H. Schultes, Z. physik. Chem., 9 [B], 265 (1930). | |
| 44) G. Wagner, G.-M. Schwab & R. Staeger, Z. physik. Chem., 27 [B], 439~51 (1934); 外 | |