

熱解析法によるコロイド觸媒作用の研究(第6報)

一時的被毒反應の動力學

水 渡 英 二

I. 緒 言

前報¹⁾に於て白金ゾルによる H_2O_2 分解に CO が一時的毒作用をする事が示され、且つ種々のゾルに関する實驗結果から白金觸媒の表面状態に關して考察した。一般に一時的被毒現象に於ては毒物が何らかの原因により除去される。その内反應物質と毒との反應による場合がある。例へば酸水素接觸反應に對する CO 毒作用では O_2 が CO を酸化除去し²⁾、パラ水素の接觸變換反應に對する C_2H_4 の毒作用では H_2 が C_2H_4 を無毒の C_2H_6 とする³⁾。即ち無毒化反應が進行した後普通の接觸反應に入る。之等は氣相系反應の例であるが、著者の實驗の如く液相系の被毒反應の場合も同様と考へられる。 CO 被毒の H_2O_2 分解反應に於て被毒状態にある無活性部分の抑制反應即ち無毒化反應は毒物 CO の反應物質 H_2O_2 による酸化反應にて、この反應により反應系の CO が全部消失すれば普通の H_2O_2 接觸分解反應(活性部分)に入ると推論される。かゝる反應機構が正しか動力學的に詳しく詳細に考察して見ん。

II. CO 被毒 H_2O_2 分解反應の反應型

前報の CO 被毒により抑制の出る反應を通覽するに、明らかに不活性部分(抑制反應)と活性部分(分解反應)の二段に分れてゐる。その一例として Exp. No. 34 を第六圖*に示す。不活性部分(a—b)の發熱曲線($\Delta T \sim t$ 關係)を見るに徐々ではあるがかなりの發熱があり、反應速度曲線($\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \sim t$ 關係)より解る如くこの部分の反應は零次若しくは零次に近い反應である。活性部分(c—f)は被毒されぬ H_2O_2 分解反應の場合と全く同様にて主要部は一次反應である。

扱て反應物質 H_2O_2 の濃度、觸媒 Pt-ゾルの濃度、毒物 CO の量等と反應特に抑制反應との關係を検して見た。

1) 本誌, 18, 96 (1944).

2) M. G. T. Burrows & W. H. Stockmayer, *Proc. Roy. Soc.*, A176, 474 (1940).

* 小野宗三郎, 物理化学の進歩, 17, 115 (1943).

3) A. Farkas, L. Farkas & K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, A146, 630 (1934).

* 便宜上實驗番號及び圖表番號は前報(第5報)の續き番號を用ふ。

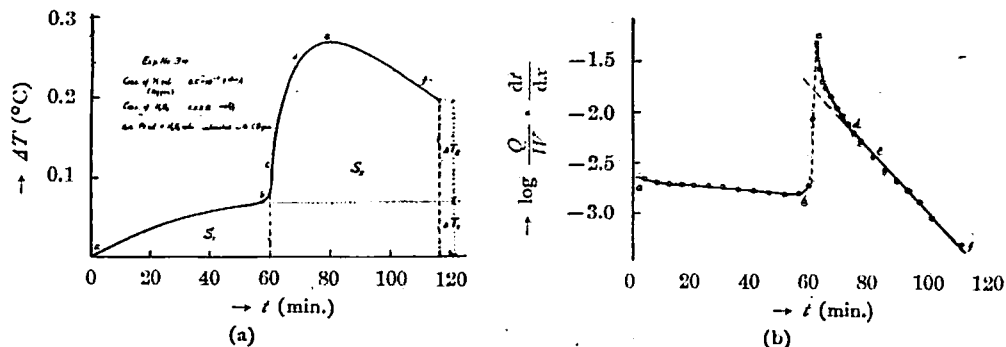


Fig. 6. An example of the reaction type.

III. 抑制反應に就いて

(a) H_2O_2 濃度との関係

過酸化水素の濃度比を 4:2:1 にして行つた實驗結果は第六表及第七圖の如くである。

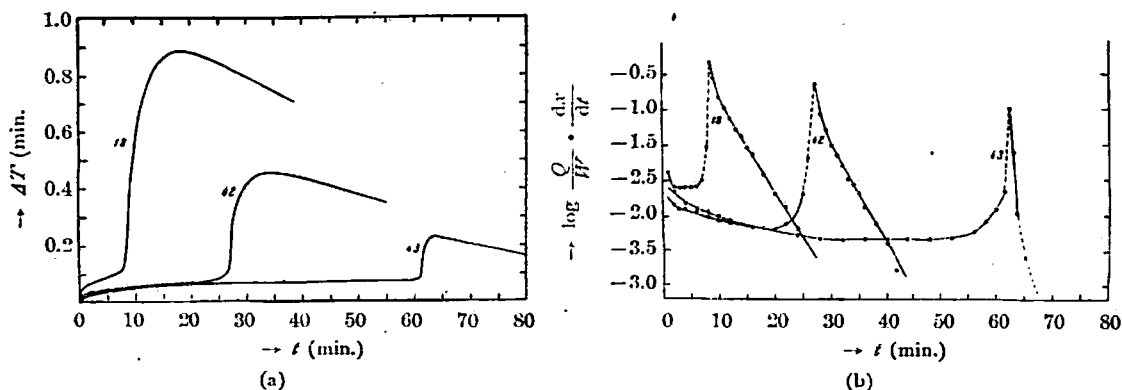
Table VI.

Conc. of Pt-sol (Hydrogen-sol) 1.5×10^{-5} g-atom/l.

Both Pt-sol and H_2O_2 -soln saturated with CO gas.

Exp. No.	Initial conc. of H_2O_2 (mol/l)	α (min)	k_1	a_1 (mol)	$a_1 + a_2$ (mol)
18	0.0450	8	0.29	0.000098	0.00462
42	0.0225	27	0.31	0.000102	0.00225
43	0.0112	60	(ca 1.0)*	0.000130	0.00112

* H_2O_2 分解反應の II-type の初期部分の値にて、直線部の値 (k_1) はこれよりかなり小さい。

Fig. 7. The reactions with the various initial concentration of H_2O_2 -soln.

抑制反應の繼續時間 α は略 H_2O_2 濃度に逆比例 (1:2:4) してゐる。 H_2O_2 分解反應に關しては (a) 圖に見られる如く發熱量が濃度比に比例するは當然にて、又活性度を示す k_1 が等しいのも當然である。

(b) Pt-ゾル濃度との関係

白金ゾルの濃度比 20:4:1 の実験結果を比較するに第七表及び第八圖の如くである。

Table VII.

Initial conc. of H_2O_2 0.022 mol/l.

Both Pt-sol (Oxygen-sol) and H_2O_2 -soln saturated with CO gas.

Exp. No.	Conc. of Pt-sol ($\times 10^5$ g-atom/l)	α (min)	k_1	a_1 (mol)	$a_1 + a_2$ (mol)
24	10	26	(3.9)*	0.000123	0.00223
29	2	37	1.56	0.000174	0.00182
34	0.5	61	0.073	0.000138	0.00171

* 約 1 min で分解反応が終る爲正確でない。この値よりかなり大きいと思ふ。

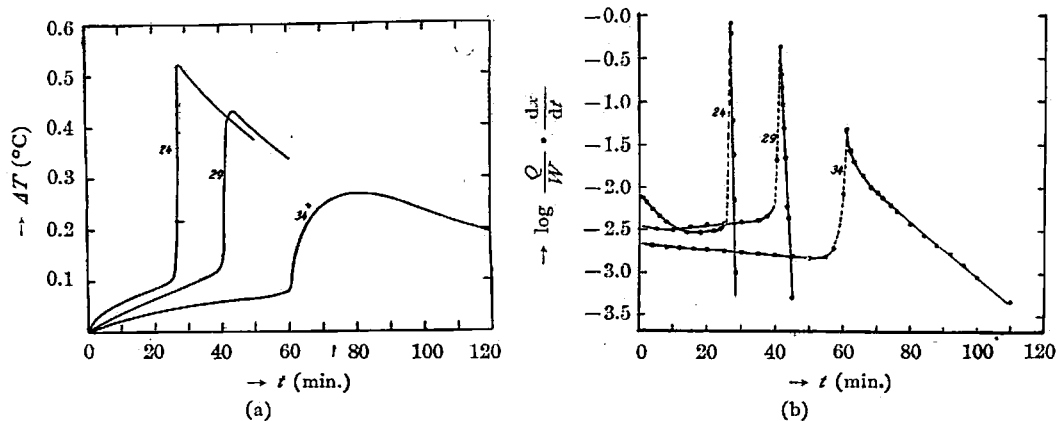


Fig. 8. The reactions with the various concentration of Pt-sol.

抑制反應の時間 α は濃度が大なる程小であるが、その比は濃度比に比べ甚だ小さい。 H_2O_2 分解反應に對しては反應速度がゾル濃度に比例しない事はコロイド触媒の特長を示してゐる。

(c) CO 濃度との關係

Exp. No. 34 は白金ゾル及び H_2O_2 溶液共に CO で飽和せしめた場合にて、Exp. No. 36, 37, 38 及 41 は何れか一方のみを CO で飽和せしめた場合であつて、従つて反應溶液中の CO 濃度は大體 2:1 と考へられる。兩者を比較するに (第八表参照)、抑制反應の長さは略 2:1 となつてゐる⁴⁾ 勿論 H_2O_2 分解反應は兩者同様に進行する。

(d) ゾルの種類との關係

略同一ゾル濃度の水素ゾルと酸素ゾルを比較するに、(前報¹⁾ Exp. No. 18 と 29) 前者の方が遙に短い。即ち抑制反應に對する活性度も水素ゾルの方が大である事を示す。

4) 本實驗方法の特質上溶液中の CO の濃度は酸化により多少變化してゐるから嚴密には比例しない。

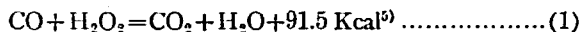
Table VIII.

Initial conc. of H_2O_2 : 0.022 mol/l.Conc. of Pt-sol: 0.5×10^{-5} g-atom/l.

Exp. No.	CO-saturation	α (min)	a_1 (mol)	$a_1 + a_2$ (mol)
34	Both Pt-sol & H_2O_2 -soln	61	0.000138	0.00171
36	Pt-sol	36	0.000053	0.00212
37	H_2O_2 -soln	16	0.000043	0.00209
38	"	26	0.000051	0.00210
41	"	20	0.000027	0.00217

IV. 反応物質より反応機構の吟味

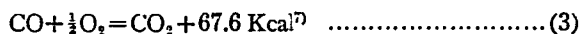
以上の如き実験結果, 即ち抑制反応の時間 (α) が CO 量に比例し, H_2O_2 量に逆比する事から CO と H_2O_2 何れにも関係する反応, 即ち CO の H_2O_2 による酸化反応



を考へる。しかしてこの反応により CO が全く除去された後 H_2O_2 の分解反応

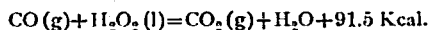


が普通の如く進行すると考へるのが最も妥當と思はれる。今, かゝる (1) (2) 兩反應の二段逐次反應が正しいとして CO 及び H_2O_2 の反應量を検討して見よう。尙, CO の酸素による酸化反應は



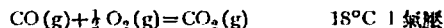
である。(第六圖参照⁸⁾.)

- 5) CO の H_2O_2 による酸化の反應熱の測定は從來ないので, H_2O_2 の分解熱 (2式) 及び CO の燃焼熱 (3式) より求めた。



勿論 CO (g) は溶存瓦斯である。(この際 H_2O_2 の接觸分解により發生した O_2 が CO を酸化することも考へられるが發熱量を考へる際には関係がない。)

- 6) 種々の値が測定されてゐるが, 茲では本熱解析法により實測された値 (本誌 8, 85 (1939)) を用いた。
7) CO の燃焼熱の主なる實測値は次の如きものがある。



Awberg & Griffiths, *Proc. phys. Soc.*, **38**, 378 (1926), 67.53 $\pm$ 0.10

F. D. Rossini, *Bur. Stand. J. Research*, **6**, 791 (1931), 67.61 $\pm$ 0.03

R. W. Fenning & F. T. Cotton, *Proc. Roy. Soc.*, **A141**, 17 (1933), 67.65 $\pm$ 0.05

平均値として 67.6 Kcal を用いた。

- 8) (b) 圖に於て $\log \frac{Q}{IV} \cdot \frac{dx}{dt}$ の値は ab の部分の Q としては反應 (1) の反應熱 $Q_1 = 91.5 \text{ Kcal}$ を cf 部分に對しては反應 (2) の $Q_2 = 23.9 \text{ Kcal}$ とせねばならぬ。従つて眞の反應速度曲線 ($\log \frac{dx}{dt} \sim t$ 關係) を示すには兩反應の曲線 (ab 部と cf 部と) $\log \frac{Q_1}{IV} - \log \frac{Q_2}{IV} = 0.6$ だけ更に引離さねばならぬ。

扱、本實驗に用いた反應速度熱解析法の特長は反應速度の測定と同時に反應熱が求め得る事である。逆に反應熱が既知であれば反應量が出る譯である。

熱解析基本式

$$\frac{dT'}{dt} + K\Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \quad \dots\dots\dots(a)$$

$$K=0.0138$$

$$W=119.5 \text{ cal}$$

に於て、或る時間 t までの反應量 a とすれば

$$a = \frac{W}{Q} \left\{ K \cdot \int_0^t \Delta T \cdot dt + \int_0^t dT' \right\} \quad \dots\dots\dots(b)$$

$$= \frac{W}{Q} \left\{ K \cdot S + (\Delta T)_t \right\} \quad \dots\dots\dots(c)$$

が得られる。茲に $(\Delta T)_t$ は時間 t に於ける反應系の濃度差にて、 S は t までの $(\Delta T \sim t)$ 曲線の圖上積分面積を示す。

今抑制反應の終結時間 t_1 (a) に於ける溫度差を ΔT_1 、それまでの面積を S_1 とし、全反應終結後の或る時間 t_2 に於ける溫度差を S_2' ($S_2 = S_2' - S_1$) とすれば(第六圖 (a) 参照)兩反應に對して夫々

$$a_1 = \frac{W}{Q_1} \left\{ K \cdot S_1 + \Delta T_1 \right\} \quad \dots\dots\dots(c_1)$$

$$a_2 = \frac{W}{Q_2} \left\{ K \cdot S_2 + \Delta T_2 \right\} \quad \dots\dots\dots(c_2)$$

となる。 Q_1 , Q_2 として上式 (1) 及び (2) の値を用ひ抑制反應 (1) の反應量 a_1 、及び分解反應 (2) の反應量 a_2 を求めた。その結果を第六、七、八表に示してある。

今、CO 瓦斯の水中之溶解度を考ふるに Henry 律恒數として 25°C . 1 氣壓にて $K=4.2 \times 10^7$ である⁹⁾。これより計算するに CO の飽和水溶液の濃度は 0.00098 mol/l となる。

尚こゝに觸媒たるコロイド表面上に何如程の CO が吸着されるかを考慮してをく必要がある。本實驗で用いた白金ゾルの最高濃度 $10 \times 10^{-5} \text{ g-atom/l}$ の場合に就いて計算して見る。白金コロイドを半徑を $2 \text{ m}\mu^{10)}$ なる球と假定すればゾル 100 c.c 中のコロイド粒子の数は 3×10^5 個となり、從つて全表面積は 1500 cm^2 となる。依つて CO 分子の半徑を $1.9 \text{ \AA}$ とし¹¹⁾、コロイドの全表面積を完全に一分子を以つて覆つた場合、CO の分子数は 1.3×10^{16} 個、從つて約 $2 \times 10^{-6} \text{ mol}$ となる。以上粗雜な計算ではあるが、白金觸媒表面上に吸着される CO

9) *International Critical Table*, III, 259.

10) Svedberg 白金コロイド粒子の大きさに關して直接得られた測定値はないが、金コロイドに關しては限外顯微鏡、X線滲透壓、沈降法、擴散法等により詳細に求められてゐるからそれらの値の平均値 $2 \text{ m}\mu$ を取つた。(H. B. Weiser: *Inorg. Colloid. Chem.*, Vol. 1, (New York, 58 (1933).)

11) E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, (Cambridge), p. 37 (1940).

量は飽和液中に溶存する CO 量に比べ無視し得る程小なる事は解る。

依つて本實驗に於て Pt-ゾル及び H_2O_2 溶液共に CO にて飽和せしめた場合は反應系内 (100 c.c.) にある CO 量は約 0.0001 (10^{-4}) mol にて Pt-ゾル及び H_2O_2 溶液何れか一方のみに飽和せしめた場合はその半分の量となる筈である。上掲の抑制反應 (1) の反應量 a_1 は CO の量を示すのであるが、この理論的に考へられる値に略近い値が出てゐる。依つて抑制部分に於て反應溶液系内に溶存する CO が H_2O_2 との反應 (1) により全部消費し盡される事は誤りでない。

次に H_2O_2 の全量は抑制反應 (1) の反應量 a_1 と分解反應 (2) の反應量 a_2 との和であるが、この値は各表に示された如く $1/10 \text{ N KMnO}_4$ 滴定により求めた H_2O_2 の初濃度と略一致してゐる。

a_1 の値は理論値より多少大となる傾向にて、特に抑制部分の長い場合 (Exp. No. 29, 34, 43) ではその差が著しい。かゝる場合 $a_1 + a_2$ が小と出る事から、抑制部分に於ても多少 H_2O_2 分解が同時に進行してゐる爲と考へればよい。

V. 反應機構の動力學的考察

前節に於て反應物質量の立場より反應機構を吟味したが、茲では觸媒反應の動力學的立場より CO 被毒 H_2O_2 分解反應を少しく詳細に考察して見る。

接觸觸媒反應に於ては反應物質の觸媒表面への吸着が重要な問題である。一般に單分子層の吸着の理論式としてよく用ひられる Langmuir 恒溫吸着式によれば反應物質の觸媒表面への吸着量 x は次式により表はされる。

$$x = \sigma \frac{\mu p}{1 + \mu p}$$

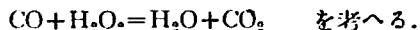
茲に σ は吸着分子の分子層と觸媒吸着點の數に關する恒數にて、 p (反應物質の壓力) が大なれば $x = \sigma$ 、即ち飽和吸着量を示すものである。 μ は所謂吸着係數と呼ばれるものにて、觸媒表面への飛來分子の吸着割合及び吸着分子の離脱速度に關係する。即ち σ, μ 共に吸着物質に特有な恒數である。稀薄溶液の場合に壓力 p の代りに吸着物質の濃度 C とすればよく、又二種の吸着物質が共存する場合は

$$x = \sigma \frac{\mu C}{1 + \mu C + \mu' C'}, \quad x' = \sigma' \frac{\mu' C'}{1 + \mu C + \mu' C'}$$

となる。

扱て、本實驗に於て反應機構を前記の反應 (1) 及び (2) であると假定すれば、考慮すべき分子は反應物質 CO, H_2O_2 と反應生成物 O_2 , CO_2 とである。今 CO, H_2O_2 及 O_2 の吸着係數を α, β, γ とする。

先づ反應 (1)



CO 毒作用の強烈なる事其他種々の實驗事實より考へ、 $\alpha \gg \beta$ にて、觸媒表面は殆んど CO で覆はれてゐると考へねばならぬ。従つて反應機構として吸着 CO 分子(その濃度 $[\overline{\text{CO}}]$)と液相より來る H_2O_2 分子(その濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$)との二分子反應であるとする。依つて反應速度として

$$\frac{dx}{dt} = \text{const} \times [\overline{\text{CO}}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] = \text{const} \times \sigma_{\text{CO}} \frac{\alpha [\text{CO}]}{1 + \alpha [\text{CO}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

となる。茲に $[\overline{\text{CO}}]$ は飽和吸着量とすればよく、且つその量は前節で計算した如く液中に溶存する CO の量に比べ甚だ小である。即ち

$$[\overline{\text{CO}}] = \sigma_{\text{CO}} \ll [\text{CO}]$$

$$10^{-6} \text{ mol} \quad 10^{-4} \text{ mol}$$

又、前掲の α_1 と $\alpha_1 + \alpha_2$ とを比べると、

$$[\text{CO}] \ll [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$10^{-4} \text{ mol} \quad 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

なれば、CO を全部酸化し盡しても $[\text{H}_2\text{O}_2]$ はその初濃度 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ より餘り減少しない。従つて

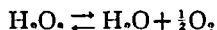
$$\frac{dx}{dt} = \text{const} \times \sigma_{\text{CO}} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_0$$

となる。即ち零時反應なる事を示す。

しかもゾル濃度一定の場合 ($\sigma_{\text{CO}} = \text{const}$) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ が2倍となれば k_0 が2倍となり、同一量の CO を酸化するには $1/2$ の時間でよい。即ち抑制反應 (1) の時間 α が H_2O_2 の初濃度に逆比例する。ゾル濃度と α との關係に就てはコロイド觸媒の特質であるゾル濃度と活性度と比例しない點を考慮せねばならず、簡単に逆比例するとは云へぬ。次にゾル濃度及び H_2O_2 初濃度共に同一なれば k_0 は一定にて、 α は CO 量に比例する事は解る。即ち α に關する實驗事實をよく説明し得る。

茲に、反應生成物の内 H_2O は液相反應なれば問題でないが、 CO_2 に對しては考へる必要がある。CO の接觸酸化反應 (反應 (3)) の多くの動力學的研究の示す處によれば反應生成物 CO_2 の抑制作用はないと云ふ結果が得られてゐる¹²⁾。即ち CO_2 の吸着は CO に比べ甚だ小と考へ省略してよい。云ひかへれば CO の吸着が他に比べ甚だ強いのである。

次に反應 (2)



12) I. Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, 17, 621 (1922).

G. M. Schwab, *Z. Electrochem.*, 35, 573 (1929).

堀場, 觸媒作用の理論 (尙賢堂, 東京) 307頁。

近藤幸雄及外山 修, 物理化学の進歩, 13, 166 (1939)等。

を考へるに、反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = \text{const} \times [\overline{\text{H}_2\text{O}_2}] = \text{const} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + \beta [\text{H}_2\text{O}_2] + \gamma [\text{O}_2]}$$

にて表はせる。 $\beta \ll \gamma$ と考へれば

$$= \text{const} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + \gamma [\text{O}_2]} \rightarrow k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] \\ [\text{O}_2] = \text{const.}$$

となる。即ちこの反應の最初に於ては生成する O_2 による抑制が起り、 O_2 が水中の飽和に達すれば O_2 気泡となり反應系外に出るから $[\text{O}_2]$ は一定となり、 H_2O_2 に關し正しく一次に進行すると考へれば實驗結果とよく合致する。(第六圖参照。) しかし本反應に關しては連鎖機構をも考慮せねばならぬ事は勿論である。

尚、反應 (1) の反應 (2) への移行が急激なる事及びソルの色變を考へれば、 H_2O_2 に比べ CO の吸着が甚だ大なる事及び觸媒表面の吸着 CO 量は溶存 CO 量に比べ甚だ小にて CO が溶存する限り觸媒表面は CO で完全に覆はれてゐる事は確かである。

斯くの如く液相系微不均一系接觸々媒反應に於ても Langmuir-Hinshelwood の吸着速度式によりよく説明し得る事は溶存氣體分子又は H_2O_2 分子の溶媒和の小なる爲は勿論であるが興味がある。

以上、 CO 及 H_2O_2 の反應量が熱解析法による計算値と理論値又は實驗値と合致する事及び反應の動力學的考察よりして、 CO 被毒 H_2O_2 分解反應として前記 (1) (2) の二段逐次反應と考へる事の誤りでない事が證明されたと思ふ。

VI. 約 要

1. 一時的被毒反應の一例である Pt -ゾルによる H_2O_2 分解に對する CO 毒作用に關し反應物質量の關係、並びに動力學的に考察を試みた。

2. 反應は溶液系内に溶存する毒物 CO が反應物質 H_2O_2 により全部酸化除去され被毒状態より離脱し普通の H_2O_2 接觸分解反應に移る。

3. 即ち、 CO による一時的被毒反應は次の如き二段逐次反應としてよく説明される。抑制反應 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ が徐々に進行した後、分解反應 $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ が接觸的に起る。

4. 更に、本反應を Langmuir-Hinshelwood の吸着速度式に當てはめ吟味した。

終りに本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜はりし堀場先生に衷心謝意を表す。

STUDIES OF COLLOIDAL CATALYSTS BY THERMAL ANALYSIS OF REACTION VELOCITY.

VI. Kinetics of a transitory poisoning reaction.

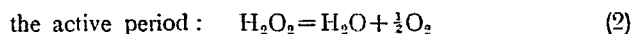
By EIJI SUITO.

(Abstract)

In the case of a transitory poisoning, the poison is removed by one cause or another. One of these causes is the reaction between a reactant and the poison. In the poisoning of CO for the H_2O_2 decomposition by Pt-sol, it is supposed that the poison CO is oxidized and removed by the reactant H_2O_2 . The author intends to make a thorough kinetical study of this phenomenon and examine the quantitative relation of the reactants.

The H_2O_2 decomposition reaction poisoned by CO consists of two periods—the inert period and the active period. In the former, the reaction is of zero order; its duration is in inverse proportion to the concentration of H_2O_2 and proportional to that of CO. The higher the concentration of the sol is, the shorter the duration is, although the difference is small. In the active period the reaction is of the first order, like the unpoisoned H_2O_2 decomposition. The reaction velocity constant is the same with that of the unpoisoned case.

From various experimental results it is concluded that the reaction is a consecutive reaction—



Both reaction (1) and (2) is the catalytic reaction taking place on the surface of colloidal platinum. The strong adsorption of CO also suggests that all the surface of the catalyst is nearly covered with CO. Its mechanism may be well considered to be that of a bimolecular reaction between the adsorbed CO molecule and the H_2O_2 molecule coming from the liquid phase.

The amount of the CO molecules (saturated adsorbed amount σ_{CO}) required for the monomolecular layer covering the whole surface of the catalyst is 10^{-6} mol, which is negligible as compared with the amount of CO, 10^{-4} mol, present in the reaction system (dissolved in the solution). The initial amount of H_2O_2 is 5×10^{-3} mol. Even if it oxidizes all the CO present by the reaction (1), the concentration of H_2O_2 will not become much lower than the initial concentration $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Accordingly, we have

$$\frac{dx}{dt} = \text{const} \times \sigma_{\text{CO}} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_0.$$

which is of the zero order.

The reaction (2) is nothing but the decomposition of the adsorbed H_2O_2 . Only the possibility of the retardation by the reaction product should be taken into consideration.

Thus, even a micro-heterogeneous catalysis in the liquid phase can be explained by the absorption isotherm of Langmuir-Hinshelwood.

In short, the transitory poisoning phenomenon of CO is due to the facts that CO covers almost the whole surface of the catalyst because of its highly adsorptive power for the poison and that the platinum catalyst exerts a catalytic action also on the oxidation of the poison CO by the reactant H_2O_2 .

*The Department of Physical Chemistry,
Chemical Institute, Kyoto Imperial University,*

(Received Feb. 11, 1944)