

過渡応答法による接触反応の研究

昭和50年2月

小林正義

小林正義

寄贈

# 目 次

## 記 号

1

## 第1部 過渡応答法の理論的展開

3

### 第1章 緒 言

4

#### 1-1. 工業反応速度論の歴史的発展

5

##### 1-1-1. Hougen-Watson の速度モデル

5

##### 1-1-2. 指数式

9

#### 1-2. 工業反応速度論の問題点

10

##### (1) 反応速度式の線形化

10

##### (2) 律速過程及び活性点

12

##### (3) 反応モデルの選定

12

#### 1-3. 工業反応速度論の最近の動向

14

##### (1) Hougen-Watson モデルの改良と拡張

14

##### (2) 速度モデルの提案

15

##### (3) 各素反応速度の測定

16

#### 1-4. 本論文の研究目的

19

#### <文 献>

23

### 第2章 過渡応答曲線の形態と反応機構

28

#### 2-1. 数学モデルの提出

28

#### 2-2. モデル反応による過渡応答曲線の simulation

35

##### 2-2-1. モデル反応 1. $X \rightarrow Y$ 型反応

36

##### 2-2-2. モデル反応 2. $X \rightarrow Y_1 + Y_2$ 型反応

43

##### 2-2-3. モデル反応 3. $X_1 \xrightarrow{X_2} Y$ 型反応

49



2-2-4.	モデル反応 4. $X \xrightleftharpoons[\text{pass2}]{\text{pass1}} Y$ 型反応	58
2-2-5.	モデル反応 5. $X \xrightleftharpoons{\quad} Y_1 \xrightarrow{\quad} Y_2$ 型反応	62
2-2-6.	モデル反応 6. $X \xrightleftharpoons[X_2]{X_2} Y_1 \xrightarrow{\quad} Y_2 \xleftarrow{\quad} X_2$ 型反応	66
2-3.	過渡応答曲線の図上解析	68
(1)	吸着の有無	72
(2)	吸着中間体の量	72
(3)	吸着種の脱離速度	77
(4)	表面反応速度及び吸着速度	80
2-4.	第2章の要旨と結論	81
	<文 献>	84

## 第2部 過渡応答法の表面酸素を含む反応への適用 85

第1章	緒言	86
	<文 献>	89
第2章	実験方法	90
2-1.	実験装置及び操作	90
2-2.	触媒の電導度測定法	92
(1)	電導度測定セル	92
(2)	交流電導度の測定法 (交流法)	94
(3)	直流電導度の測定法 (直流法)	95
(4)	交流法(AC法)と直流法(DC法)の結果の比較	98

2-3.	角蝕媒の表面酸素測定法	98
(1)	KI法	98
(2)	Hydrazine 法	106
2-4.	反応器内の濃度分布, 温度分布, 物質移動抵抗及びガス混合についての検討.	108
(1)	濃度分布及び温度分布の測定	110
(2)	外部及び粒子内拡散抵抗の測定	110
(3)	正しい step 波形の導入について	112
	<文 献>	115
第3章	$MnO_2$ による $N_2O$ 分解反応	116
3-1.	従来の研究と本実験の目的	116
3-2.	実験方法	116
3-3.	実験結果と考察	117
(1)	$N_2O$ 及び $O_2$ の吸着.	117
(2)	反応条件下における $O_2$ 及び $N_2$ の挙動	122
(3)	反応機構の推定と過渡応答曲線の simulation	129
(4)	計算機 simulation により決定された $k_f$ の誤差について	135
3-4.	本実験の要旨及び結論	139
	<文 献>	140
第4章	$MnO_2$ による $CO$ 酸化反応	141
4-1.	緒 言	141
4-2.	表面酸素の酸化力分布と $CO$ 酸化活性との関係	142
4-2-1.	従来の研究と本実験の目的	142

4-2-2.	実験方法	143
4-2-3.	実験結果と考察	145
(1)	気相雰囲気と反応速度	145
(2)	反応下における触媒の酸化力分布及び電導度	149
(3)	CO 酸化に活性な酸素の決定	159
(4)	$O_2^h$ 及び $O_2^f$ の性質	164
(5)	反応下の触媒の表面構造	168
(6)	反応機構	173
4-2-4.	本実験の要旨及び結論	174
4-3.	低温域における CO 酸化に活性な表面酸素の性質	178
4-3-1.	従来の研究と本実験の目的	178
4-3-2.	実験方法	178
4-3-3.	実験結果及び考察	179
(1)	CO 酸化反応下の表面酸素の酸化力分布	179
(2)	表面酸素種と気相 CO との反応	182
(3)	CO 酸化に活性な酸素の吸着状態	187
4-3-4.	本実験の要旨及び結論	195
4-4.	反応機構	196
4-4-1.	従来の研究と本実験の目的	196
4-4-2.	実験結果及び考察	196
(1)	CO の挙動	196
(2)	CO <sub>2</sub> の吸着挙動	203
(3)	CO-CO <sub>2</sub> 応答曲線の図上解析	213
(4)	反応機構の推定	213

4-4-3.	本実験の要旨及び結論	226
	＜文 献＞	228
第5章	$Pb_3O_4$ によるCO酸化反応	230
5-1.	従来の研究と本実験の目的	230
5-2.	実験方法.	230
5-3.	実験結果及び考察	231
(1)	COの過渡挙動	231
(2)	CO <sub>2</sub> の過渡挙動	233
(3)	CO酸化に活性な酸素の決定	235
(4)	反応機構の推定と過渡応答曲線の Simulation	240
5-4.	本実験の要旨及び結論	253
	＜文 献＞	254
第6章	$Cr_2O_3$ によるCO酸化反応	255
6-1.	緒 言	255
6-2.	吸着酸素種の性質	256
6-2-1.	従来の研究と本実験の目的	256
6-2-2.	実験方法.	256
6-2-3.	実験結果及び考察	257
(1)	表面活性酸素種の酸化力分布とその反 応性	257
(2)	過渡応答法による全表面酸素量の決定	261
(3)	還元表面における酸素の吸着速度	263
6-2-4.	本実験の要旨及び結論	273
6-3.	酸化, 部分還元及び還元表面における CO及びCO <sub>2</sub> の挙動	274

6-3-1.	従来の研究と本実験の目的	274
6-3-2.	実験結果及び考察	275
(1)	酸化表面における CO 及び CO <sub>2</sub> の挙動	275
(2)	還元表面における CO の挙動	278
(3)	還元表面における CO <sub>2</sub> の挙動	280
(4)	反応下にある表面における CO 及び CO <sub>2</sub> の挙動	285
6-3-3.	本実験の要旨及び結論	287
6-4.	反応機構	291
6-4-1.	従来の研究と本実験の目的	291
6-4-2.	実験結果及び考察	292
(1)	反応機構の提出	292
(2)	$k_f$ の決定	295
(3)	過渡応答曲線の simulation	303
6-4-3.	本実験の要旨及び結論	307
	<文 献>	310
第7章	銀触媒におけるエチレン酸化反応	311
7-1.	従来の研究と本実験の目的	311
7-2.	実験方法	313
7-3.	実験結果及び考察	314
(1)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O の生成機構	314
(2)	CO <sub>2</sub> の吸着挙動	319
(3)	CO <sub>2</sub> 生成の吸着中間体の存在とその構成原子比	325
(4)	CO <sub>2</sub> の生成機構	330

7-4.	本実験の要旨及び結論	336
	＜文 献＞	337
第8章	銀触媒によるプロピレン酸化反応	338
8-1.	従来の研究と本実験の目的	338
8-2.	実験方法	338
8-3.	実験結果及び考察	339
(1)	$C_3H_6O$ の生成機構	339
(2)	$CO_2$ 生成の吸着中間体の存在とその構成原子比	343
(3)	定常状態における $CO_2$ 生成速度と $I_m$ の燃焼速度	350
(4)	反応機構	354
8-4.	本実験の要旨及び結論	354
	＜文 献＞	356
第9章	総 括	357
	＜文 献＞	370
謝 辞		371

## Nomenclature

$k_j$	: forward rate constant for step j (arbitrary unit)
$k'_j$	: backward rate constant for step j (arbitrary unit)
$K_j$	: equilibrium constant for step j (arbitrary unit)
$L$	: total length of the catalyst bed (cm)
$P_i^O$	: partial pressure of i component at the inlet of the catalyst bed (atm)
$P_i'$	: partial pressure of i component at the any point along the reactor length (atm)
$P_i^{io}$	: partial pressure of i component at the inlet of the catalyst bed at initial steady state (atm)
$P_i^{no}$	: newly set partial pressure of i component at the inlet of the catalyst bed (atm)
$P_i$	: partial pressure of i component at the outlet of the catalyst bed (atm)
$P_i^{is}$	: partial pressure of i component at the outlet of the catalyst bed at initial steady state (atm)
$P_i^{ns}$	: partial pressure of i component at the outlet of the catalyst bed at new steady state (atm)
$P_i^S$	: partial pressure of i component at the outlet of the catalyst bed at steady state (atm)
$q_i$	: saturated amount of adsorbed species i on the catalyst surface (mole/g)

R	: gas constant (82.1)	(ml.atm/deg.mole)
t	: time elapsed after the step change of gas composition	(min)
T	: temperature	(°K)
U	: superficial gas velocity	(cm/min)
X	: general name for reactant	
$x_i, x_i^{\text{exp}}$	: calculated value and experimental data, respectively	(atm)
$x_i'$	: conversion of component i	( - )
Y	: general name for product	
Z	: distance from the entrance of reactor	(cm)
$\epsilon$	: void fraction of packed bed reactor	( - )
$\theta_i'$	: coverage for adsorbed species i at the any point along the reactor length	( - )
$\theta_i$	: coverage for adsorbed species i averaged in the reactor	( - )
$\theta_i^{\text{is}}$	: coverage for adsorbed species i averaged in the reactor at initial steady state	( - )
$\theta_i^{\text{ns}}$	: coverage for adsorbed species i averaged in the reactor at new steady state	( - )
$\theta_i^{\text{s}}$	: coverage for adsorbed species i averaged in the reactor at steady state	
$\theta_{\text{eq.}}$	: coverage at adsorption equilibrium	( - )
$\rho_c$	: catalyst bed density	(g/cm <sup>3</sup> )
$\sigma$	: conductivity of catalyst	(ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )



# 第 1 部

## 過渡応答法の理論的展開

## 第1章 緒 言

気固接觸反応系における工業反応速度論の大きな目的は、触媒と反応が与えられたとき目的生成物の収率を最も高くするための反応装置の設計、操作及び最適化計算を行なうために使用出来る有効な反応速度式を決定することである。そのためには真の反応機構を知る必要があるが、一般にはそれは極めて複雑でありその解明は困難な現状にある。これを解決する便宜的な1つの方法として、実験データに合致するような実験式を求める方法がある。しかしこの方法で決定した速度式は、用いた実験条件内での予測は精度良い値を与えることは出来るが、それを越えた条件での予測値には十分な精度を期待出来ないの で一般的ではない。

そこでこれまでとられてきた方法は、ある程度の理論的根拠に基づいた反応モデルを考え、それから反応速度式を導出する方法である。この方法に従うとき速度式の導出まで2つの大きな過程を経なければならぬ。それは、(1)反応モデルの決定、(2)その反応モデルに基づいて導出した速度式中の未知の parameter の値の決定、である。これら2つの過程には現在それぞれ大きな未解決の問題をかかえているが、ここでは(1)についてとりあげそれが工業反応速度論上でどのような歴史的発展をとげてきたか、又それがどのような問題点をもっているか、最近のその研究の動向はどうか、そして最後に本研究の目的について以下に述べる。

## 1-1. 工業反応速度論の歴史的発展

工業反応速度論のこれまでの歴史は、そのほとんどが、Hougen-Watson の速度モデルの拡張、展開であると言っても過言でないであろう。そこで、ここでは主としてこのモデルの歴史的発展について概観的に述べる。

### 1-1-1. Hougen-Watson の速度モデル

1943年 O.A. Hougen, 及び K.M. Watson<sup>(1,12)</sup> は接触反応の速度解析の方法として Langmuir-Hinshelwood の吸着モデルを拡張した所謂 Hougen-Watson モデルを I.E.C. に発表し、はじめて理論的裏付けをもった実用的な工業反応速度式の表式に成功した。

この方法は次のような三つの大きな仮定を前提とし、

(1) 触媒表面は反応物及び生成物の吸着に対して均一であり、吸着種同士の相互作用はない。

(2) 全反応は唯一の素過程によって律速されている。

更に反応機構が次の三つの段階を経るとして反応モデルをたて速度式を導いた。

(i) 反応物の活性点への化学吸着

(ii) 表面反応

(iii) 生成物の活性点からの脱離

こうして求められた速度式は一般に次のように表わされる。

$$r = \frac{(\text{反応動力学項}) \cdot (\text{ポテンシャル項})}{(\text{吸着項})^n} \quad (1-1)$$

このとき、(1-1)式中には一般に何個かの未知の parameter を含むことが多いが、これは微分反応器を用いて種々の反応条件下における反応速度  $r$  を直接測定し、(1-1)式を線形化して得られたいくつかの代数式を連立させて解くことにより求めることができる。この方法が有効であることを、Tschernitz, Bornstein, Beckman, Hougen<sup>1-3)</sup> が Ni/珪藻土触媒を用いた codimer の水素化反応の速度解析をこの方法で行ない示した。即ちはじめに設定した反応モデルに基づいて18個の速度式を求め、それぞれの式中の未知の parameter を決定し、それらの値の Arrhenius plot の直線性及び正負によって、それらの中から最も妥当な1つの速度式を決定した。

この Hougen-Watson モデルが発表されて6年後、1949年に全く独立に Shindo-Okamoto<sup>1-4)</sup> は同様な速度解析の方法を発表したが、当時の学術雑誌の流通の問題で、ほとんど関係の研究者の目に触れることなく、残念なことであったと思われる。

上の解析例で示されているように、多数の反応モデルの中から1つだけ有効なモデルを選定することは容易なことではない。そこで比較的簡単なその選別方法の1つとして Yang, Hougen<sup>1-5)</sup> は、初期反応速度の全圧依存性の形態から判別する方法を提案した。

このような Hougen-Watson 及び Yang-Hougen<sup>\*</sup> の方法は、唯一の律速過程を仮定した反応モデルの設定、初期反応速度の全圧依存性 plot、速度式の線形化、線形最小二乗法による未知定数の決定及び得られた kinetic parameter の Arrhenius plot 等の手順で実験データに合致する唯一の速度式を決定するが、この手順に従って多数の反応についての速度解析の結果が報告された。例えば、Hulburt, Vasan<sup>1-6)</sup> による酸化鉄触

媒上での水蒸気反応, Kabel, Johanson<sup>(1-7)</sup>による陽ion交換樹脂触媒上での ethanol の脱水反応, Miller, Kirk<sup>(1-8)</sup>による silica-alumina 触媒上での n-butyl, n-propanol 及び ethanol の脱水反応, Butt, Walker<sup>(1-9)</sup>による Alumina 触媒上での ethanol 及び diethyl ether の脱水反応, Ayeen, Peter<sup>(1-10)</sup>による Cu-Zn-Cr 系触媒上での NO の H<sub>2</sub> による還元反応, Franckaerts, Froment<sup>(1-11)</sup>による Cu-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒上での ethanol の脱水素反応, Rao, Kumar, Kuloor<sup>(1-12)</sup>による Cu-Cr 系触媒上での 1-butanol の脱水素反応, 等<sup>(1-13, 1-14)</sup>がある。一方近年電子計算機及び非線形解析法の進歩に伴い非線形速度式をそのまま用いて非線形最小二乗法により parameter の値を決定する方法が用いられるようになり, 例えば Mezaki, Watson<sup>(1-15)</sup>は Pd/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上での CH<sub>4</sub> の酸化反応の速度解析を行ない、はじめ線形計算法を用いて 13 の反応モデルの中から 3 つの良好なモデルを選定し、次に非線形計算法を用いてその中から最終的に 1 つのモデルを選定した。

上に挙げた解析例は、いずれも全反応条件において反応が唯一の素過程によって律速されているとした場合であるが、反応温度によって律速素過程が変る場合についても同じ Hougen-Watson モデルが拡張適用される解析法についても検討された。Mathur, Thodos<sup>(1-16)</sup>は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒上での SO<sub>2</sub> 酸化反応について 10 個の反応モデルの中から、低温域では吸着 SO<sub>2</sub> と気相 O<sub>2</sub> との反応が、高温域では吸着 SO<sub>3</sub> の脱離がそれぞれ律速であるとしたモデルを選定した。更に Thaller, Thodos<sup>(1-17)</sup>は真鍮触媒を用いた sec-butyl alcohol の脱水素反応について、300℃以下では表面反応律速、370℃以上では水素の脱離律速となるが、その中間温度域では表面反応及び水素の脱離が共に反応の抵

抗とになっていることを速度解析の結果から示唆した。更に、Ford, Perlmuter<sup>(1-18)</sup>は同じ系の反応を流通式完全混合槽を用いて行ない得られたデータの速度解析によって10個の反応モデルの中から350~400°Cでは sec-butyl alcohol の吸着律速とした、それ以外の低温、高温域では表面反応律速としたモデルをそれぞれ選定し先の結果と異なった結論をした。

一方反応が2つの素過程によって支配されているとき、その速度式は複雑な式になることが多く、それを用いての非線形最小二乗法による未知 parameter の決定は実用的でない。

そこで Shah, Davison<sup>(1-19)</sup>は Thaller, Thodos<sup>(1-17)</sup>の反応モデル及びデータを用いて2つの素過程が共に反応抵抗になっている場合の速度式の簡略化の方法を検討した。このような1つあるいは2つの素過程の抵抗を考えたこれまでの速度解析の方法が、更に全素過程の抵抗を考慮した場合についても拡張検討されており、Bradsha, Davison<sup>(1-20)</sup>は Franckaerts, Froment<sup>(1-1)</sup>による ethanol の脱水素反応の反応モデル及びデータを用いて4つの過程、(1)アルコールの吸着 (2)表面反応 (3)水素の脱離 (4)アルデヒドの脱離、がすべて反応抵抗とになっているとして速度解析をし、非線形最小二乗法で求めた parameter の値はすべて妥当な値であることを示した。

さて、これまで述べてきた反応モデルはすべて単一活性点上での反応に基づいたものであるが、又種類以上の活性点上で同時にそれぞれ異なった反応経路で反応が進行しているか、又は活性点は1種類でも見かけ上そのように進行するとした反応モデルも考えられた。Roger, Lih, Hougen<sup>(1-21)</sup>は Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒による propylene 及び butene の水素反応において Bond, Turkevitch<sup>(1-22)</sup>により検討された反応機構を基に触媒表面には

Olefine,  $H_2$  が共に競争的に吸着出来る活性点と Olefine の多点吸着や立体障害により Olefine は吸着出来ないが  $H_2$  は吸着(非解離)出来る活性点とがあり, それぞれの活性点上で共に表面反応律速で進行あるとしたモデルを考え速度解析を行なった。更に Sawyer, Mezaaki はこの Rogers<sup>(121)</sup> の反応モデル及びデータを用いて非線形計算による parameter の決定法について検討すると共に<sup>(123)</sup>, 更に  $H_2$  の解離を考慮した反応モデルで速度解析を行ないそれを考慮しないモデルを用いた場合とデータへの適合性を比較した<sup>(124)</sup>。一方 Kolboe<sup>(125)</sup> も同じ反応系について, 触媒表面にはる種類の活性点が存在し, それぞれの活性点上で独立に同時に Olefine 及び  $H_2$  の競争解離吸着, 表面反応律速で反応が進行あるとしたモデルで速度解析しその妥当性を検討した。更に彼は活性点に関する同様のモデルを前出した Thaller, Thodos<sup>(117)</sup> による反応系へも適用し, 活性点を 1 種類しか考えなかった場合よりもデータへの適合性が良いことを示した<sup>(126)</sup>。

### 1-1-2. 指数式

これまで述べてきた Hougen-Watson モデルに基づいて導出した速度式は線形化出来ない場合も多く, 更に式中に含まれる未知定数も多いことから, 実験データに合致する速度式を決定することは容易ではない。そこでこれに代る簡単な反応速度の表式方法の一つとして指数式が考えられた。Weller<sup>(127)</sup> は次のような反応速度式を提案するとともに

$$r = k (P_A)^m (P_B)^n (P_C)^o \cdots \quad (1-2)$$

白金触媒上での  $\text{SO}_2$  の酸化反応<sup>(128)</sup>, Ni/珪藻土触媒上での  $\text{CO}$  の水素化反応<sup>(129)</sup>, 活性点上での  $\text{Cl}_2$  及び  $\text{CO}$  から phosgen 生成反応<sup>(129)</sup> 等についての実験データを用いて (1-2) 式と Hougen-Watson モデルとに基づいて速度解析を行ない, それぞれ得られた計算値の実験データへの適合性を比較した結果, 両方法に大差の無いことを示した。更に, Goodridge, Eng, Quazi<sup>(130)</sup> も同様の検討を5種類の異なる触媒を用いた水素ガス反応の速度解析について行ない工業的には (1-1) 式を用いた方が良いと結論した。

一方このような反応速度の指数表示の場合, その指数は未知である場合が多いが, これを正確に決定する方法について Kittrell, Mezaki, Watson<sup>(131)</sup> が検討した。もし指数が既知のとき反応速度式を積分して未知速度定数を決定出来るが, このような場合について Margerison<sup>(132)</sup> が詳述している。

## 1-2. 工業反応速度論の問題点

上に述べてきた, 工業反応速度論の歴史をみるときそれぞれの過程で種々の問題点が指摘されており, ここではそれらの主なものをいくつか取り上げた。

### (1) 反応速度の線形化

反応モデルの選定及び未知定数の決定のためにこれまでに多くの場合計算が簡単のように Hougen-Watson の速度式を線形化して用いてきた。例えば,  $X_1$  と  $X_2$  から  $Y$  が生成する反応において三者共に吸着し逆反応の無い表面反応律速の場合を



考えたとき，その速度式は次のように与えられる。

$$r = k \frac{K_{x_1} K_{x_2} P_{x_1} P_{x_2}}{(1 + K_{x_1} P_{x_1} + K_Y P_Y)^2} \quad (1-3)$$

(1-3) 式は線形化すると

$$\sqrt{\frac{1}{r}} = \frac{1}{(k K_{x_1} K_{x_2} P_{x_1} P_{x_2})^{1/2}} (1 + K_{x_1} P_{x_1} + K_{x_2} P_{x_2} + K_Y P_Y) \quad (1-4)$$

となる。

一般に(1-4)式に線形最小二乗法を適用して未知速度 parameter を決定するが，このような線形化を行なうと，一般に(1-4)式の左辺に対する実験値の誤差が正規分布していて，その分散が一定であるという条件を満足しなくなる<sup>(1-33)</sup>。即ちこのときには，(1-3)式に基づいて求めた  $\sum_{j=1}^m (r_{\text{exp},j} - r_{\text{cal},j})^2$  の最小値を与える  $K_i$  の値と，(1-4)式に基づいて求めた  $\sum_{j=1}^m (\sqrt{\frac{1}{r_{\text{exp},j}}} - \sqrt{\frac{1}{r_{\text{cal},j}}})^2$  のそれとは異なることになる。

Kittrell, Hunter, Watson<sup>(1-34)</sup> は前出の Agen, Peters<sup>(1-10)</sup> による  $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$  反応のデータを用いてるつの反応モデルに基づいて速度解析を行ない，線形計算で求めた速度 parameter が負の値を与えることから除去されたモデルでも全温度領域のデータを同時に用いて非線形計算を行なうことによりそれは良好な反応モデルとなることも指摘した。同様の検討を，Lapidus, Peterson<sup>(1-35)</sup> は Kabel 等<sup>(1-7)</sup> の ethanol の脱水反応のデータを用いて，Blakemore, Hoel<sup>(1-36)</sup> は Tschernitz 等<sup>(1-3)</sup> の codimer の水素化反応のデータを用いて行なった。これらの結果は線形計算で反応モデルを選定したとき誤った結論を与

える可能性のあることを示している。

## (2) 律速過程及び活性点

Bischoff, Froment<sup>(137)</sup> は Thaller, Thodos による *sec*-butyl alcohol の脱水素反応のデータを用いて、表面反応律速及び表面反応と水素の脱離が共に反応抵抗となっているとした二つの異なった反応モデルで速度解析を行なった結果、両者共に同程度の誤差で実験値に合致させることが出来たが、得られた未知 parameter はそれぞれ著しく異なった値を与えることを指摘した。この結果は反応モデル選定の際、反応の抵抗を一つとあるか二つにあるかは重要な問題であることを示しているが、これまでの方法では注目した反応がいくつの反応抵抗素過程をもっているか判別することは出来ない。

同様に、Kolbae が示したような反応が二種類の活性点上で異なった機構で同時に進行している場合においても、注目した反応がそうであるかどうかを判別することは出来ない。

## (3) 反応モデルの選定

Hougen-Watson モデルに基づいて反応速度式を求めるとき、反応は吸着、表面反応、脱離過程を経て進行しこれらのうちのいずれか一つの過程によって律速されているとして反応モデルを考えるが、このようにして求められる速度式は 1-1 節でも述べたように多くの場合複数個存在する。例えば Mezaki<sup>(138)</sup> は  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒上での methan の完全酸化反応において 84, Quady<sup>(139)</sup> は  $\text{Pt}$  触媒上での  $\text{C}_6\text{H}_6$  の水素添加反応で 300 もの速

度式を導いている。従ってこれらの中から実験値に合致する一つの速度式を決定することは如何に電子計算機の発達した現在でも容易なことではないこと、更に場合によっては実験値に同程度の誤差で一致させることのできる速度式がいくつか出てくることは推察出来るであろう。

Cutlip, Peters<sup>(1-40)</sup> は有機半導体触媒 (polyacrylonitrile) 上での tertiary butyl alcohol の脱水反応 (isobutylene 生成) に関して24ヶの反応モデルを考えその中から実験値に合致するもの二つを選定したが、その適合性は兩者共に同程度で唯一の速度式は決定出来ないことを示した。同様に近年 Knözinger, Kochloel, Meyer<sup>(1-41)</sup> は  $Al_2O_3$  上での alcohol から ether 生成において、26の反応モデルを考え、その中から実験値に同程度の精度で一致させることのできる5つのモデルを選定したが、これまでの解析法ではこの中から唯一のものを決定出来ないことを示した。このように速度式が唯一つ定まらず複数個あったとき、そのいづれを反応装置設計等の計算に用いても良いであろうか。Lumpkin, Smith, Douglas<sup>(1-42)</sup> は前出した Tschernitz 等<sup>(1-3)</sup> による codimer の水素化反応のデータを用いて、反応モデルとして (i) codimer の二点吸着 (ii) 反応中間体の生成 (iii) 非吸着生成物の生成、に基づき74考え、その中から実験値に同程度に合致する7つのモデルを選定した。更にこれらの等温データから導いた7つの反応モデルに基づいて導出したそれぞれの速度式を用いて非等温系である断熱反応器の反応成績の予測及び目的生成物の収率を最大にするような反応器内最適温度分布を求めた結果、用いた速度式によって全く異なった結論を手えることを示した。このことは反応モデルを唯一つ決定出来ないことが反応装置設計等の際の致命的

な問題となることを強く示している。

### 1-3. 工業反応速度論の最近の動向

1-2節で述べたように Hougen-Watson の速度モデルに基づいた速度式の導出には多くの欠点をもっているが、これに対して近年、より精度の高い速度式を求めるためにいくつかの研究の流れが出てきており、それらは (1) Hougen-Watson の速度モデルの一層の改良と拡張を行なおうとするもの、(2) それとは異なった立場から速度式を求めようとするもの、(3) 各素反応速度を直接求めようとするもの、に大別出来ると思われる。

#### (1) Hougen-Watson モデルの改良と拡張.

Mezaki<sup>1-43)</sup> が述べているように Hougen-Watson モデルに基づいて反応モデルを決定するとき2つの方法があり、(i) は考え得るすべての反応モデル群の中から種々のモデルの選別法を用いて最適なものを1つ決定する方法であり、(ii) は適当な反応モデルから出発しそのモデルを種々の操作をすることによって修正改良して最終的に最適なモデルとして組立てる方法である。これら2つの方法についてそれぞれ有効な手法がいくつか考えられているが、それらは Mezaki らの研究に代表されていると思われる。それによると、(i) についてはモデル選別の1つの方法として用いられている Yang-Hougen の方法では区別出来ない場合でも、速度式の変形により得られる新しい parameter の全圧依存性からそれが判別出来ること<sup>1-43, 1-44, 1-45)</sup>,

更に最終的に数個のモデルの中から1つのモデルを決定するために、回帰線を用いたり実験値の分散を考慮して情報理論を応用した<sup>1-46)</sup>実験と計算とを何回かくりかえすことにより最適なモデルに到達する方法を提案した。更にモデルの選別するとき Houghen-Watson 式を線形化する方法が良く用いられるが、その操作に伴って生ずる実験誤差が正規分布し、その分散が一定であるという仮定が成立しなくなる欠点を補うために、適当な重み関数を用いる方法を提案した。<sup>1-33)</sup>

一方(ii)については、はじめに設定した反応モデルに基づいた速度式を変形し更に適当な数学的操作をすることによって、はじめのモデルの不都合な部分を判定出来るので、その部分を修正し、更に同様のくりかえしを行なうことによって最終的に最良のモデルに到達出来ることが提案された<sup>1-43, 1-47)</sup>。

(i),(ii)いずれの場合においても実験→解析→実験計画の循環を何回かくりかえし行なうことによってより精度の高い速度式が決定出来ることを強調している<sup>1-43, 1-45)</sup>。

## (2) 速度モデルの提案

これまで Houghen-Watson の速度モデルに代る実用的な新しいモデルの提出は成されていないが、それとは異なった立場での速度モデルの検討がいくつか成されている。

Temkin<sup>1-47)</sup> は不均一表面における一般的速度式をいくつかの仮定 (i) 触媒表面は吸着の標準 Gibbs エネルギーに関して指數的に不均一である (ii) 吸着種の置換の標準 Gibbs エネルギーは全表面のどの site でも同じである。(iii) 律速段階の標準 Gibbs エネルギーとその活性化 Gibbs エネルギーとは直線

関係にある。(iv)律速段階が1つある。(v)吸着種同志の相互作用はない。を用いて導き、その有用性をアンモニア合成反応、水素と氷の間の重水素交換反応及び炭素の水蒸気によるガス化反応の速度解析から示した。

Horiuchi及び彼の共同研究者達<sup>1-49, 1-50)</sup>は吸着分子同志の反応を考慮した均一表面において (i)律速段階が1つある。(ii)吸着種の反応ポテンシャルはその表面被覆率に比例する。(iii)反応中触媒表面は吸着種により被覆されている site と空の site の2種類から成っている。等の仮定のもとに統計的取扱いから速度式を導出し、それを用いてアンモニアの分解反応等の速度解析を行なった。

Boudart<sup>1-51)</sup>は接触反応が触媒表面でおこる多数の素過程を経て進行しているが、それらのすべてを考慮して速度式を導く必要はなくそれらの中から律速段階 (rate determining step = rds) と反応の定常状態で最も多量に存在する中間体 (most abundant surface intermediate = masi) を含む素過程の2つを考慮して速度解析を行なえば十分な精度をもった速度式が得られることを ethaneの水素化、アンモニア合成反応等の解析を例に示した。これは実用的な速度式を導くという点で興味ある提案であると思われる。

### (3) 各素反応速度の測定

Hougen-Watson の速度解析の方法は反応の定常状態における速度データを用いて、あらかじめいくつかの反応モデルを考えその中から最適なものを1つ選定する方法であるが、一方反応の非定常過程を追跡し、そのデータの解析からそれ

それぞれの素過程の速度定数を決定しそれを組立って全反応の速度式を求めるいくつかの方法が報告されており、それらの主なものとしては (i) pulse 法, (ii) tracer 法, (iii) 動的な方法, (iv) Transient 法 等があるであろう。

Pulse 法は、はじめ Kokes, Tobin, Emmett<sup>(1-52)</sup> が chromatographic technique として開発したものである。これは周知のように、流通系管型反応器と gas-chromatograph とを直結し、任意の不活性ガスを流しながら反応器入口から反応ガスを pulse で導入し、出口反応物及び生成物のクロマトグラムの波形を解析することにより反応がどんな素反応から構成されているか、更にそれぞれの素反応の速度定数の値を決定しようとする方法である。この方法は以後多くの実験方法及び解析方法の改良、開発が行われており、Gazien, Filinovskii, Yarnovskii<sup>(1-53)</sup> は  $n$  次反応について Bassett, Habgood<sup>(1-54)</sup> は一次不可逆反応について検討したが、いくつかの 2 分子反応、可逆反応についてもその解析法が検討されている。<sup>(1-55, 1-56)</sup> 一方この方法には大きな欠点の一つとして、触媒が常に不活性ガス気流中にさらされているので、その表面状態が流通法におけるそれと異なるため得られた結果をそのまま反応機構に結びつけられない場合が多いことが知られており問題点として残っている。

Tracer 法は、周知のように例えば水素が関与する反応に重水素を用い、生成物中にそれがどんな速度でどの位置に現われてくるかを調べることによって、吸着種の状態、反応の構造、及び素反応速度等を決定する方法である。この方法は最初簡単な反応系、例えばアンモニア合成反応<sup>(1-57)</sup> や  $C_2H_4$  の水素化反応等<sup>(1-58, 1-59)</sup> の反応構造決定のための有効な方法として用いられたが、近年重水素置換体の混合試料中の各分子種の

定量分析が容易に出来るマイクロ波分光法が開発されて、より複雑な反応、例えば butene の異性化反応<sup>(160)</sup>や propylene の水素と重水素との交換反応<sup>(161)</sup>などの研究に用いられるようになった。

動的方法は、Tamaru<sup>(162, 164)</sup>により開発されたもので、これは循環反応系において反応が行われている任意の経過時間で任意の反応ガスの濃度ジャンプを行なったときの触媒表面吸着種の質的量的変化を IR 等の分析手段を用いて直接追跡し、その応答曲線の解析から個々の素反応速度を決定する方法である。この方法は近年新しい分析機器の開発に相俟って反応中間体決定のための有力な手段として一層発展しつつある。

Transient 法は、Parravano<sup>(165)</sup>が述べているように、はじめ均一系の速い反応の速度定数を決定するために Eigen<sup>(165)</sup>によって開発された Chemical Relaxation Method の思想“任意の反応条件で平衡にある反応系に任意の反応条件（反応温度、反応物濃度、全圧等）の変化の刺激を与えたとき、その反応系が新しい平衡に達するまでの過程の緩和曲線を解析することにより反応の速度定数が決定出来る”をそのまま不均一系に應用拡張した方法である。Stolz<sup>(167, 168)</sup>は酸化オニ鉄箔上で水性ガス反応を行ない、反応ガス濃度ジャンプに対する箔の電導度の応答曲線の解析から、反応機構及び反応中間体が吸着酸素原子であることを示した。Hwang, Parravano<sup>(169)</sup>は Cobalt Ferrite ( $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{104}$ ) 触媒上で  $\text{H}_2\text{O}$  による  $\text{CO}$  酸化反応を行ない、反応ガスの濃度ジャンプに対する出口気相成分及び触媒の熱起電力の応答曲線の解析から反応機構、及び各過程の速度定数を決定した。Denis, Yurchak, Kabel<sup>(170, 171)</sup>は陽イオン交換樹脂触媒上での ethanol の脱水反応について、はじめ Hougen-



Watsonモデルに基づいて速度解析を行ない速度式を決定し、それを用いて流速ジャンプ及び温度ジャンプを行なったときの出口気相成分の応答を計算機を用いて simulate した結果、いずれも計算曲線は実験曲線と良く合致することからはじめに提出した反応モデルが正しいことを示した。Yong, Cutlip, Bennett<sup>(1-72, 1-73)</sup> は  $\text{NiO}$  上での  $\text{N}_2\text{O}$  分解反応において定常状態にある流通反応系に入口反応物の濃度ジャンプを与えた時の反応器出口の気相成分の応答曲線をいくつかの反応モデルに従って simulate し実験曲線に最も良く合致するモデルを決定し、更に各過程の速度定数を決定した。

#### 1-4. 本論文の研究目的

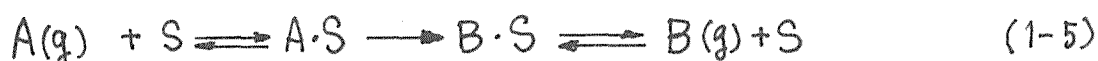
これまで大略的に述べてきた工業反応速度論の発展と現状を概観するとき、はじめに指摘したその目的“反応装置の操作、設計等に精度良く使用出来る速度式を導出すること”が充分達成されていないことに気づくであろう。更にその問題を解決するためには、全反応を実験によって出来るだけ正しくいくつかの素反応に分解し、それらを用いて正しい反応機構を組立て、これに基づいて省略出来る部分は省略して、出来るだけ簡単な精度の高い速度式を求めるのが最も有効な方法であると思われる。ここで反応を素反応に分解する方法には、1-3(3)にも述べたようにいくつかの有効な方法が既に提出されているが、その中でも流通系反応器を用いて最も簡単に行なえる1つの方法として過渡応答法がある。この方法は部分的には既に述べたように何人かの研究者により種々の研究目的で用いられていて<sup>(1-67, 1-73)</sup>、その有用性は注目されている

が<sup>174)</sup>、その実験方法、解析方法の一般化及び応答曲線の形態の系一般的意味等について一貫した研究が成されていない。したがってこの研究ではこの過渡応答法を従来の Hougen-Watson モデルに基づいた方法に代る新しい速度解析の方法として一般化し確立することを目的に、第1部ではその理論的解析法の確立を行なうと共に応答曲線の形態から得られる一般的情報について明らかにし、第2部ではその実験的実現法の確立及び実際の単純な反応系から複雑な反応系への応用展開を行ないこの方法の有用性を示す。ここで過渡応答法について若干の概観的な説明を以下に行なうことにする。

過渡応答とは、定常状態にある dynamic systemにおいて、入力が単位量だけ突然変化して動的平衡が破れたときの出力の状況を言う。このとき出力は system を control している parameter の数及び大きさによって特徴的な応答を示す。したがって逆に解析の難易を問題外にすると、原理的には得られた出力の応答曲線を解析すれば system を control している parameter の数及び大きさが決定出来ることになる。この原理を dynamic system としての流通系気固接触反応に適用したとき、入力として濃度ジャンプ、流速ジャンプ、温度ジャンプなどを用いることが出来、出力として反応物、生成物の濃度、表面反応中間体の濃度及び触媒の電導度などの応答が対応する。これらの応答曲線の解析から求められる parameter として各素反応の速度定数及び平衡定数、活性点の数などがある。この方法の特徴は定常並びに過渡状態における速度過程に関して定量的な情報が得られること、又それに基づく速度過程の解析が容易である点にある。更に Hougen-Watson の方法では反応抵抗が1つか2つ以上か更に反応経路が1つか2つか判

別出来なかったが、この方法ではそれが応答曲線の形態から比較的容易に推察出来るという利点がある。

ここでこの方法の手順を簡単に述べることにする。(1)はじめに反応の構造を知るために出来るだけ多くの情報を集める。例えば、全ガス流速は一定にしてガス組成だけをstep状に変える濃度ジャンプ法で次の反応を行なったとする。



今反応器入口から不活性ガスで希釈したAを導入し反応が定常状態にあるとき、Aをstep状にゼロにして不活性ガス100%にしたときの出口Aの濃度を追跡すれば、入口からAが流入してこないで出口に流出するAは吸着Aが脱離してきたことになり、逆にAの流出が認められなければAが不可逆的に吸着したが、全く吸着せず直接気相から活性点上でBに変化しているかであり、したがってその応答曲線から反応中のAの吸着の有無、吸着するときにはその量、並びに脱離速度に関する情報が得られる。

一方出口Bの濃度を追跡すれば、吸着Aの気相への脱離が非常に遅いとき、出口でのBの流出は  $A \cdot S \rightarrow B \cdot S \rightleftharpoons B(g) + S$  が進行したためである。したがってこの応答曲線からはAがBになる表面反応と生成物Bの脱離に関する情報が得られる。このとき触媒の電算度の応答を同時に測定すると電子の授受が関与しているstepの速度に関する情報をも得ることが出来る。これはほんの1例にあてないが、実験手順を工夫することによって全反応を個々の素過程に分解し、それら素過程の速度定数や吸着量などの定量的な情報を集めることが出来る。(2)集めたこれらの情報を基に最も妥当と考えられる反応の構

造を組み立てる。(3)その反応の構造に基づいて特定の過渡応答曲線を計算機を用いて simulate し最も良く実験データに合致するように未知の parameter の大きさを決定する。もし手順(1)でおべての素過程の速度定数の決定が出来ていればこの(3)の手順は省くことが出来る。(4)決定された parameter の数値を用いて実験的に得られた他の種々の応答曲線の simulation もも行ない、その実験値への適合性を調べる。更に(3)で決定した parameter の数値が、(1)で得られた実験結果からの知見にも矛盾しないことを確かめる。これによって(2)で推定した反応の構造の妥当性を検証する。

先にも述べたように過渡応答法には濃度ジャンプ法の他に流速ジャンプ、温度ジャンプ法などがあるが後者の二つは実験的異現がむづかしいことと得られる情報量が少ないという点で前者に劣る。したがってこの研究では一貫して濃度ジャンプ法を用いた。

## References

- 1-1) Hougen, O.A., and Watson, K.M., I.E.C., 35, 529 (1943)
- 1-2) Hougen, O.A., and Watson, K.M., "Chemical Process Principles", John Wiley and Sons, Inc., (1947)
- 1-3) Tschernitz, J.L., Bornstein, S., Beckmann, R.B., and Hougen, O.A., Trans, Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 883 (1946)
- 1-4) Okamoto, G., and Shindo, Y., Bulletin of the Faculty of Engi., Hokkaido University, Sapporo, Japan, No. 3, 113 (1949)
- 1-5) Yang, K.H., and Hougen, O.A., C.E.P., 46, 146 (1950)
- 1-6) Hulburt, H.M., and Vasan, C.D.S., A.I.Ch.E. Journal, 7, 143 (1961)
- 1-7) Kabel, R.L., and Johason, L.N., A.I.Ch.E. Journal, 8, 621 (1962)
- 1-8) Miller, D.N., and Kirk, R.S., A.I.Ch.E. Journal, 8, 183 (1962)
- 1-9) Butt, J.B., Bliss, H., and Walker, C.A., A.I.Ch.E. Journal, 8, 42 (1962)
- 1-10) Ayen, R.J., and Peters, M.S., I.E.C. Proc. Des. Dev., 1, 204 (1962)
- 1-11) Franckaerts, J., and Froment, G.F., Chem. Eng. Sci., 19, 807 (1964)
- 1-12) Rao, U.R., Kumar, R., and Kuloor, N.R., I.E.C. Proc. Des., 8, No. 1, 9 (1969)
- 1-13) Hancil, V., and Beranek, L., Chem. Eng. Sci., 25, 1121 (1970)
- 1-14) Hancil, V., Mitschka, P., and Beranek, L., J. Catal., 13, 435 (1969)
- 1-15) Mezaki, R., and Watson, C., I.E.C. Proc. Des. Dev., 5, No. 1, 62 (1966)

- 1-16) Mathur, G.P., and Thodos, G., Chem. Eng. Sci., 21, 1191 (1966)
- 1-17) Thaller, L.H., and Thodos, G., A.I.Ch.E. Journal, 6, 369  
(1960)
- 1-18) Ford, F.E., and Perlmutter, D.D., Chem. Eng. Sci., 19, 371 (1964)
- 1-19) Shah, M.J., and Davison, B., I.E.C., 57, 18 (1965)
- 1-20) Bradsha, R.W., and Davison, B., Chem. Eng. Sci., 24, 1519 (1969)
- 1-21) Rogers, G.B., Lih, M.M., and Hougen, O.A., A.I.Ch.E. Journal  
12, 369 (1966)
- 1-22) Bond, G.C., and Turkevich, J., Trans. Faraday Soc., 49, 281  
(1953)
- 1-23) Sawyer, D.N., and Mezaki, R., A.I.Ch.E. Journal 13, 1221 (1967)
- 1-24) Mezaki, R., J. Catal., 10, 238 (1968)
- 1-25) Kolboe, S., J. Catal., 24, 40 (1972)
- 1-26) Kolboe, S., I.E.C. Fundamentals, 6, No. 2, 169 (1967)
- 1-27) Weller, S., A.I.Ch.E. Journal, 2, 59 (1956)
- 1-28) Lewis, W.K., and Ries, E.D., I.E.C., 19, 830 (1927)
- 1-29) Potter, C., and Baron, S., Chem. Eng. Progr., 47, 473 (1951)
- 1-30) Goodridge, F., Eng, C., and Quazi, H.A., Trans. Instn. Chem.  
Engrs., 45, T274 (1967)
- 1-31) Kittrell, J.R., Mezaki, R., and Watson, C.C., I.E.C., 58,  
51 (1966)
- 1-32) Margerison, D., "Comprehensive Chemical Kinetics 1" p.343,  
Elsevier Publishing Company, London, (1969)
- 1-33) Mezaki, R., Kagaku Kogaku, 30, 910 (1966)
- 1-34) Kittrell, J.R., Hunter, W.G., and Watson, C.C., A.I.Ch.E.  
Journal, 11, 1051 (1965)
- 1-35) Lapidus, L., and Peterson, T.I., A.I.Ch.E. Journal, 11,  
891 (1965)

- 1-36) Blakemore, J.W., and Hoel, A.E., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 59, No. 42, 14 (1963)
- 1-37) Bischoff, K.B., and Froment, G., I.E.C. Fundamentals, 1, 195 (1962)
- 1-38) Mezaki, R.; Ph.D. Thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc. (1963)
- 1-39) Quady, D.E., "Preliminary Report on Catalytic Hydrogenation of Benzen", Chemical Engineering Department, University of Wisconsin (1965)
- 1-40) Cutlip, M.B., and Peters, M.S., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 89, 64, 1 (1968)
- 1-41) Knozinger, H., Kochloel, K., and Meye, W., J. Catal., 28, 69 (1973)
- 1-42) Lumpkin, R.E., Smith, W.D., and Douglas, J.M., I.E.C. Fundamentals, 8, 407 (1969)
- 1-43) Mezaki, R., Kagaku Kogaku, 30, 1081 (1966)
- 1-44) Kittrell, J.R., and Mezaki, R., A.I.Ch.E. Journal 13, 389 (1967)
- 1-45) Kittrell, J.R., and Mezaki, R., I.E.C. 59, No. 2, 28 (1967)
- 1-46) Box, G.E., and Hill, W.J.; Department of Statistics, Technical Report No. 51, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin (1965)
- 1-47) Hunter, W.G., and Mezaki, R., A.I.Ch.E. Journal, 10, 315 (1964)
- 1-48) Temkin, M.I., Kinetika i Kataliz, 8, No. 5, 1005 (1967)
- 1-49) Hariuchi, J., and Nakamura, T., Adv. Catal., 17, 1 (1967)
- 1-50) Takezawa, N., and Toyoshima, I., J. Research, Inst. Catal., Hokkaido Univ., 15, 111 (1967)

- 1-51) Boudart, M., A.I.Ch.E. Journal, 18, 465(1972)
- 1-52) Kokes, R.J., Tobin, H., and Emmett, P.H., J. Am. Chem. Soc., 77, 5860(1955)
- 1-53) Gaziev, G.A., Filinovskii, V.Yu., and Yanovskii, M.I. Kinetika i Katalitz, 4, 688(1963)
- 1-54) Bassett, D.W., and Habgood, H.W., J. Phys. Chem., 64, 769(1960)
- 1-55) Hattori, T., and Murakami, Y., J. Catal., 10, 114(1968)
- 1-56) Hattori, T., and Murakami, Y., J. Catal., 53, 365(1974)
- 1-57) Enomoto, S., and Horiuti, J., J. Res. Inst. Catal. (Hokkaido Univ.) 2, 87(1951-1953)
- 1-58) Turkevich, J., Bonner, F., and Irsa, A.P., Discussions Faraday Soc., 8, 325(1950)
- 1-59) Turkevitch, J., Bonner, F., and Irsa, A.P., J. Phys. Chem., 55, 1078(1951)
- 1-60) Sakurai, Y., Kaneda, Y., Kondo, S., Hirota, E., Onishi, T., and Tamaru, K., Trans. Faraday Soc., 67, 3275(1971)
- 1-61) Kondo, T., Saito, S., Tamaru, K., Nato, S., and Ichikawa, M., Shokubai, 15, 28(1973)
- 1-62) Noto, Y., Fukuda, K., Onishi, T., and Tamaru, K., Trans. Faraday Soc., 63, 2300(1967)
- 1-63) Ueno, A., Onishi, T., and Tamaru, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2652(1970)
- 1-64) Naito, S., Shimizu, H., Hagiwara, E., Onishi, T., and Tamaru, K., Trans. Faraday Soc., 67, 1519(1971)
- 1-65) Parravano, G., Catal. Reviews, 3(2), 207(1969)
- 1-66) Eigen, M., "Techniques of Organic Chemistry", Willey, New York, 8, 793(1963)
- 1-67) Stotz, S., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 70, 37(1966)



- 1-68) Stotz, S., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 70, 769 (1966)
- 1-69) Hwang, S.T., and Parravano, G., J. Electrochem. Soc., 114,  
478, 489 (1967)
- 1-70) Denis, G.H., and Kabel, R.L., A.I.Ch.E. Journal, 16, 972 (1970)
- 1-71) Denis, G.H., and Kabel, R.L., Chem. Eng. Sci., 25, 1057 (1970)
- 1-72) Yang, C.C., Cutlip, M.B., and Bennett, C.O., Chem. Eng. Sci.,  
27, 2255 (1972)
- 1-73) Yang, C.C., Cutlip, M.B., and Bennett, C.O., Proc. 5th Intl.  
Congress on Catal., 1 (1972), A.I.Ch.E. Journal 18,  
1073 (1972)
- 1-74) Mezaki, R., and Happel, J., Catal. Reviews, 3(2), 24 (1969)

## 第2章. 過渡応答曲線の形態と反応機構

この章では濃度ジャンプによる過渡応答曲線を simulate するための基礎式を提出するとともに, それを用いて典型的ないくつかのモデル反応について反応物の濃度ジャンプに対する反応生成物の出口濃度の応答を計算機を用いて simulate し, 得られた結果を比較検討することにより過渡応答曲線の形態と反応機構との相関関係を明らかにする。更に応答曲線の図上解析から直接得られる情報についても検討する。

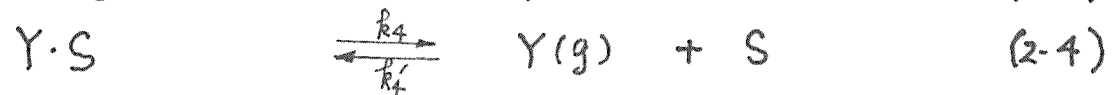
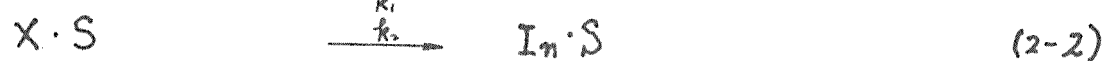
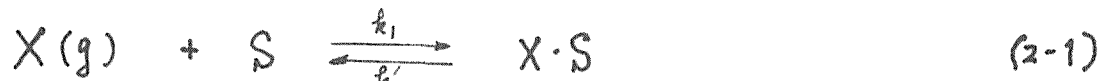
### 2-1. 数学モデルの提出

周知のように気固接触反応は, 反応物の固体表面への拡散, 活性 site への吸着, 表面反応, 反応生成物の脱離, 生成物の気相 bulk への拡散等の step を経て進行する。したがって, 流通系管型反応器を用いた場合触媒層出口の反応生成物の生成速度は上で述べたすべての因子によって程度の差こそあれ何らかの影響を受けている。しかしこれらの因子をすべて考慮し第1章で述べたような反応器出口の生成物の挙動を数式化し simulate するためには煩雑な膨大な量の計算を行わなければならない。そこで, ここでは計算を出来るだけ簡単にするために拡散等の物理的因子の反応への寄与が無視出来る場合について入口反応物の濃度ジャンプに対する出口の各成分濃度の応答について数式化することを試みる。

反応の定常状態においては反応器入口, 出口の物質収支は経過時間に無関係に化学量論の関係になっているが, 非定常過程においては吸着等により触媒表面で蓄積があるため,

これは成立しない。今、次の反応を流通式管型反応器で行なうたとする。

モデル反応 1.  $X \longrightarrow Y$  型反応。



ここで  $I_n$  は反応中間体を示す。

Fig. 2-1 (1) に示したような管型積分反応器に反応物  $X$  を導入した時の反応生成物  $Y$  の非定常状態における物質収支式は、反応器長さ方向の任意の部分の微小区間では次のようになる。

(i) 流れにより流入する  $Y$  の量 (mole/min)

$$U A \rho_H \frac{R'}{\pi} \quad (2-5)$$

(ii) 流れにより流出する  $Y$  の量 (mole/min)

$$\frac{A \rho_H}{\pi} \left( P_A + \frac{\partial R'}{\partial z} dz \right) \left( U + \frac{\partial U}{\partial z} dz \right) \quad (2-6)$$

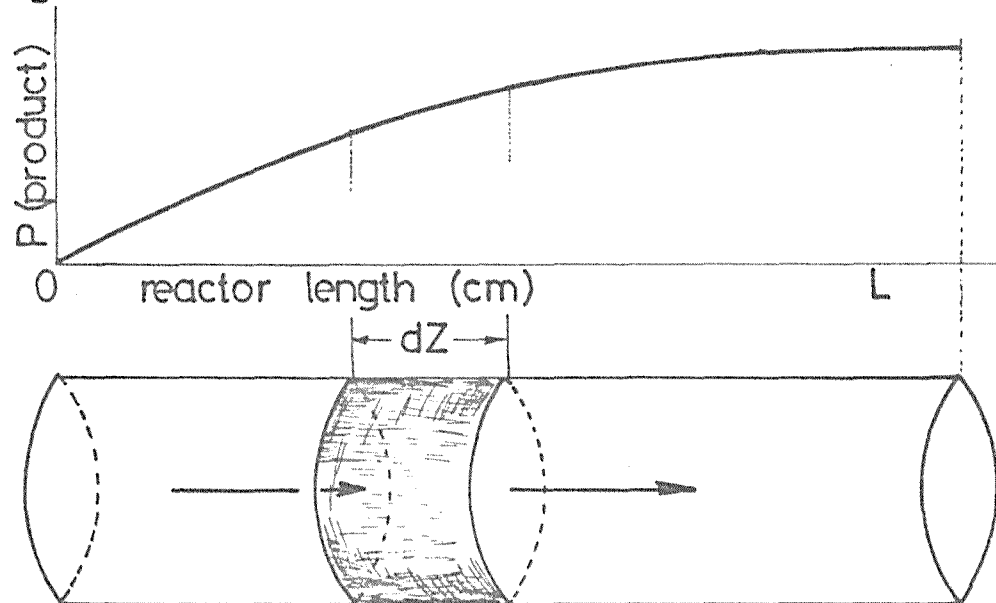
(iii) 反応により消費される  $Y$  の量 (mole/min)

$$(k_4' R' \theta_r' - k_4 \theta_s') \varepsilon \rho_c A dz \quad (2-7)$$

(iv) 蓄積される  $Y$  の量 (mole/min)

$$\frac{\rho_H \varepsilon A}{\pi} \left( \frac{\partial R'}{\partial t} \right) dz \quad (2-8)$$

(1) Integral reactor



(2) Differential reactor

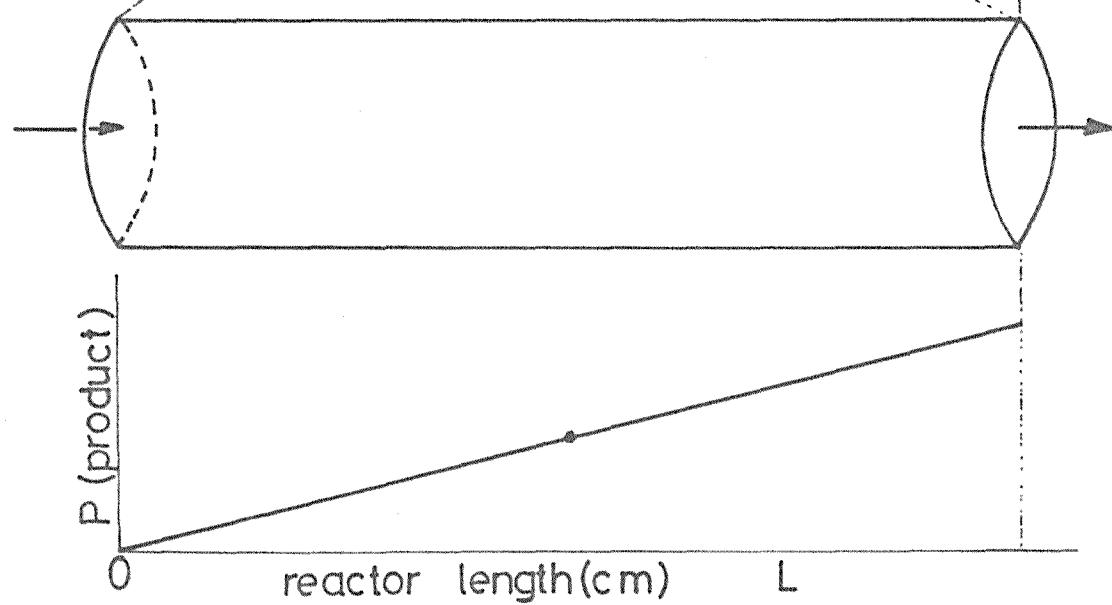


Fig.2-1. Schematic diagram illustrating integral and differential reactors.

したがって

$$(2-5) \text{ 式} - \{ (2-6) \text{ 式} + (2-7) \text{ 式} \} = (2-8) \text{ 式}$$

より整理すると

$$-\frac{1}{\varepsilon RT} \left( U \frac{\partial R'}{\partial z} + R' \frac{\partial U}{\partial z} \right) - (k_4' R' \theta_v' - k_4 \theta_3') = \frac{\varepsilon}{RT} \left( \frac{\partial R'}{\partial t} \right) \quad (2-9)$$

ここで  $\theta_v' = 1 - \theta_1' - \theta_2' - \theta_3'$  であり  $\theta_1', \theta_2', \theta_3'$  はそれぞれ  $X_1, I_n, Y$  の表面被覆率を示し,  $P$  は全圧を示す。

反応器軸方向の流速変化は反応及び吸着による体積変化が原因としているが今ここで、これは無視出来るとすると (2-9) 式は次のようになる。

$$\frac{\partial R'}{\partial t} = -\frac{U}{\varepsilon} \frac{\partial R'}{\partial z} - \frac{\varepsilon RT}{\varepsilon} (k_4' R' \theta_v' - k_4 \theta_3') \quad (2-10)$$

同様にして他の気相成分及び吸着成分についての物質収支式は、

$$\frac{\partial R'}{\partial t} = -\frac{U}{\varepsilon} \frac{\partial R'}{\partial z} - \frac{\varepsilon RT}{\varepsilon} (k_1 R' \theta_v' - k_1' \theta_1') \quad (2-11)$$

$$\left( \frac{\partial \theta_1'}{\partial t} \right)_z = \frac{1}{\theta} (k_1 R' \theta_v' - k_1' \theta_1' - k_2 \theta_1') \quad (2-12)$$

$$\left( \frac{\partial \theta_2'}{\partial t} \right)_z = \frac{1}{\theta} (k_2 \theta_1' - k_3 \theta_2') \quad (2-13)$$

$$\left( \frac{\partial \theta_3'}{\partial t} \right)_z = \frac{1}{\theta} (k_3 \theta_2' - k_4 \theta_3' + k_4' R' \theta_v') \quad (2-14)$$

となる。これらの式をみれば分る通りに、

気相成分分圧及び吸着成分の表面被覆率は反応器内の場所と時間の関数になっている。反応器出口の各成分の応答を求めるには上に示した(2-10)~(2-14)の5本の式を同時に解かなければならない。これは解析的に解けないので計算機を用いて例えば Characteristic technique<sup>2-1)</sup> によって数値的に解けば良い。しかしこの方法はくりかえし計算が多く、ここでの研究には不向きである。そこで、後の parameter の最適化計算に便利をより簡単に式への近似を行なう。

今、反応器内の濃度変化の大きい積分反応器ではなく、それが小さい微分反応器で反応を行なった場合のことを考える。ここでの微分反応器とは Fig. 2-1(2) にモデル化して示したように、積分反応器の微小部分が微分反応器では全体を占める反応器そのものに相当する。この場合には反応率が小さく反応器長さ方向の生成物の濃度分布は、Fig. 2-1(2) に示したように出口に近い程それが高い直線状であると近似して良い。更に反応物に関しては逆の濃度分布の直線近似が出来る。このような系では反応器内の各成分の平均濃度は入口と出口の濃度の算術平均で表すことが出来る。例えば(2-10)式より

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{P_Y^0 + P_Y}{2} \right) = \frac{U}{\varepsilon} \frac{P_Y^0 - P_Y}{L} - \frac{S_e RT}{\varepsilon} \left( k_4' \frac{P_Y^0 + P_Y}{2} \theta_r - k_4 \theta_s \right) \quad (2-15)$$

ここで  $P_Y^0$ ,  $P_Y$  はそれぞれ反応器入口及び出口の Y 成分の分圧、 $\theta_s$ ,  $\theta_r$  はそれぞれ吸着 Y 及び空の site の表面被覆率の反応器内平均値とある。今、反応生成物 Y を入口から導入しないとき  $P_Y^0 = 0$  であるから(2-15)式は次のように与えられる。

$$\frac{dP_Y}{dt} = - \frac{2U}{\varepsilon L} P_Y - \frac{2S_e RT}{\varepsilon} \left( k_4' \frac{P_Y}{2} \theta_r - k_4 \theta_s \right) \quad (2-16)$$

at T°K

同様の手順で (2-11)~(2-14) 式を書き換えると次のようになる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{U}{\varepsilon L} (R^0 - R) - \frac{\rho_s RT}{\varepsilon} (k_1 R \theta_v - k_1' \theta_1) \quad (2-17)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{q} (k_1 R \theta_v - k_1' \theta_1 - k_2 \theta_1) \quad (2-18)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{1}{q} (k_2 \theta_1 - k_3 \theta_2) \quad (2-19)$$

$$\frac{d\theta_3}{dt} = \frac{1}{q} (k_3 \theta_2 - k_4 \theta_3 + k_4' \frac{R}{Z} \theta_v) \quad (2-20)$$

$$\text{但し } \theta_v = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 \quad (2-21)$$

ここで  $q$  は吸着 site の全量 (mole/g) であり、反応物 X の反応器内の平均濃度は反応で消費される量が小さいことから出口の分圧  $R$  で与えた。以上の結果から結局各気相成分の出口分圧  $R$  及び吸着種成分の平均表面被覆率  $\theta_i$  は、時間  $t$  の関数として与えられ (2-16)~(2-20) 式に比べ解析が非常に容易になった。

次に (2-16)~(2-20) 式の初期条件を求める。ここで初期条件は濃度ジャンプ前の初期定常状態に一致するのでこれを利用すると、一般に直接決定出来ない吸着種の表面濃度を気相成分の分圧の関数として次のように求めることが出来る。

(2-19) 式の左辺をゼロと置くことにより

$$\theta_2^{is} = \frac{k_2}{k_3} \theta_1^{is} \quad (2-22)$$

ここで上付添字は初期定常状態での値であることを示す。  
同様にして (2-18) 式から

$$\theta_3^{is} = 1 - \left( 1 + \frac{k_2}{k_3} + \frac{k_1' + k_2}{k_1 k_1} \right) \theta_1^{is} \quad (2-23)$$

更に (2-21), (2-22), (2-23) 式より

$$\theta_r^{is} = \frac{\overset{0}{k_1'} + k_2}{k_1 P_x^{is}} \quad \theta_1^{is} = \frac{k_2}{k_1 P_x^{is}} \quad \theta_1^{is} \quad (2-24)$$

(2-20) 式の左辺をゼロと置いて (2-22), (2-23), (2-24) を代入して整理すると

$$\theta_1^{is} = \frac{c P_x^{is}}{1 + \underset{0}{a P_x^{is}} + \underset{0}{b P_y^{is}}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2-25)$$

ここで

$$a = \frac{\overset{0}{k_1 k_2 k_3} + \overset{0}{k_1 k_3 k_4} + k_1 k_4}{k_3 k_4 (k_1' + k_2)} = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3 k_4} = \frac{k_1}{k_2 k_3} \quad (2-26)$$

$$b = \frac{k_4'}{2 k_4} \quad (2-27)$$

$$c = \frac{k_1}{\underset{0}{k_1'} + k_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2-28)$$

同様にして

$$\theta_2^{is} = \frac{c (k_2/k_3) P_x^{is}}{1 + a P_x^{is} + b P_y^{is}} \quad (2-29)$$

$$\theta_3^{is} = 1 - \frac{c d P_x^{is}}{1 + a P_x^{is} + b P_y^{is}} \quad (2-30)$$

ここで、



$$d = 1 + \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_1' + k_2}{k_1 R^0}$$

したがって  $k_j$ ,  $k_j'$  を与え  $P_i$ ,  $P_i'$  を実験的に与えれば初期条件が決定出来る。こうして得られた初期条件を用いて (2-16) ~ (2-20) 式を数値的に解けば良いが、式中の  $k_j$ ,  $k_j'$  は一般に実験的に決定出来ない場合が多く、したがって計算結果が実験結果に良く合致するようにそれらを決定しなければならない。そのための色々な非線形最適化手法が提出されており<sup>22~24)</sup>、例えば Steepest Descent 法<sup>21-24)</sup>、Gauss-Seidell 法<sup>25)</sup>、Marquardt 法<sup>26)</sup>、等がある。この研究では一貫して Marquardt 法を適用し、数値積分は Runge-Kutta-Gill 法<sup>27)</sup> により Digital 計算機 FACOM-230-60 を用いて行なった。

## 2-2. モデル反応による過渡応答曲線の simulation

過渡応答曲線が対象とした反応の反応経路及び各素過程の速度定数の大きさによってどのような特徴的な挙動を示すかあらかじめ検討しておくことは、今後の実際の反応の応答結果を考察するとき非常に有用な情報となる。ここでは典型的な6つのモデル反応について、各素反応の速度定数の大きさ及び濃度ジャンプの与え方を変えた時の反応生成物の応答の挙動を一節の数学モデルに従って計算機を用いて simulate する。

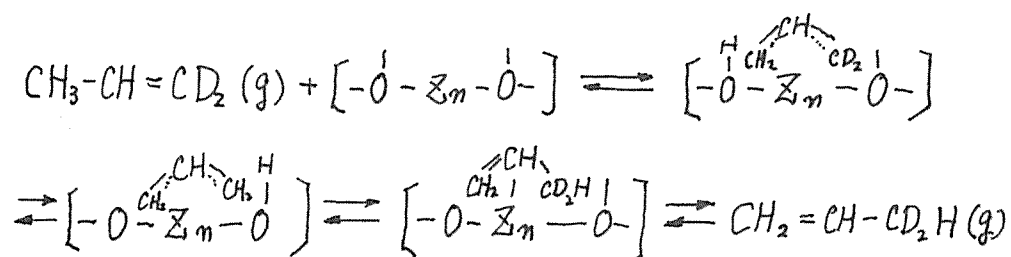
ここで注目する過渡応答曲線を簡易的に表すための約束を次のように決める。

入口反応物 X の濃度ジャンプに対する出口生成物 Y の応答を追跡するとき X - Y, X の濃度を増加したとき X (inc.) - Y, 減少させたとき X (dec.) - Y, ゼロから増加したとき X (inc., 0) - Y,

ゼロへ減少させたとき  $X(\text{dec}, 0) \rightarrow Y$  応答とそれと呼ばぶ。更に反応物  $X$  の濃度ジャンプに対する触媒の電導度の応答は  $X \rightarrow 0$  応答と呼ばぶことにある。

## 2-2-1. モデル反応 1. $X \rightarrow Y$ 型反応

はじめに最も単純な反応系として反応物  $X$  が触媒表面に吸着し、それがいくつかの反応中間体を経て反応生成物  $Y$  として触媒表面から脱離していく場合を考える。これは 2-1 節で計算例としてとりあげた反応機構と同じである。この反応の典型的な例の 1 つとして近身 Dent, Kokes<sup>28)</sup> によってその反応機構が明らかにされた ZMO 上における Propylene の分子内二重結合の移動反応がある。彼らは赤外吸収スペクトルと、重水素でラベルした Propylene とを用いた反応が  $\pi$ -allyl 中間体を経て次のように進行することを示した。



即ちモデル反応 1 における  $X(g)$  は  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CD}_2(g)$  に、 $X \cdot S$ ,  $\text{Im} \cdot S$ ,  $Y \cdot S$  はそれぞれ種の  $\pi$ -allyl 反応中間体に、 $Y(g)$  は  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CD}_2\text{H}(g)$  に対応させて考えることが出来る。

今、モデル反応 1 について次の初期条件で反応物  $X$  (0.20 atm) を反応器に導入又は導入を cut した時の  $X \rightarrow Y$  応答を。

simulate する。

$$\left. \begin{aligned} P_x^0 &= P_x^{n0}, & P_y^0 &= 0, & \text{at } t=0 \\ P_x &= P_x^{is}, & P_y &= P_y^{is}, & \text{at } t=0 \\ \theta_1 &= \theta_1^{is}, & \theta_2 &= \theta_2^{is}, & \theta_3 &= \theta_3^{is}, & \text{at } t=0 \end{aligned} \right\} \quad (2-31)$$

この時計算に用いた定数は次の通りである。

$T=373^\circ\text{K}$  における値

$$\begin{aligned} U &= 400 \text{ cm/min}, & L &= 100 \text{ cm}, & \rho_c &= 1.0 \text{ g/cm}^3 \\ \varepsilon &= 0.5, & g &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mole/g}, & T &= 373^\circ\text{K} \\ r &= \frac{U}{L} \frac{(P_x^0 - P_x)}{\rho_c R T} = \left( \frac{U}{L \rho_c R T} \right) P_y = \frac{400}{100 \times 1.0 \times 82 \times 373} P_y = 1.32 \times 10^{-4} P_y \\ P_y &= 1.02 \times 10^{-2} \text{ atm} \text{ のとき } r = 1.34 \times 10^{-6} \text{ mole/g.min.} \end{aligned}$$

これらの値は以後のモデル反応における計算にも共通して用いた。

ここで

$$K_1 = k_1 / k_1', \quad K_4 = k_4' / k_4$$

とする。

X の吸着速度定数  $k_1 = 7 \times 10^{-6} \text{ mole/g.min.atm}$  と一定にし他の  $k_2 \sim k_4$  の値をそれぞれ順次大きくした場合の X-Y 応答を simulate した結果を Fig. 2-2 に示した。

$k_2 \sim k_4$  の値が充分小さいとき X (inc.) の Y 応答は Fig. 2-2 曲線 I に示したように応答初期に誘導期を示した。これは Fig. 2-3 に示した水槽 1 に水 (X) を  $t=0$  で level  $P_x^{n0}$  まで瞬時に充填し、以後は流速  $U$  で供給したときの出口  $E_1$  での水の流出速度を X (inc.) の Y 応答と対応させて考えることにする。この時、水槽 1 には overflow 用の出口  $E_2$  がついているので流入した水の大部分は、

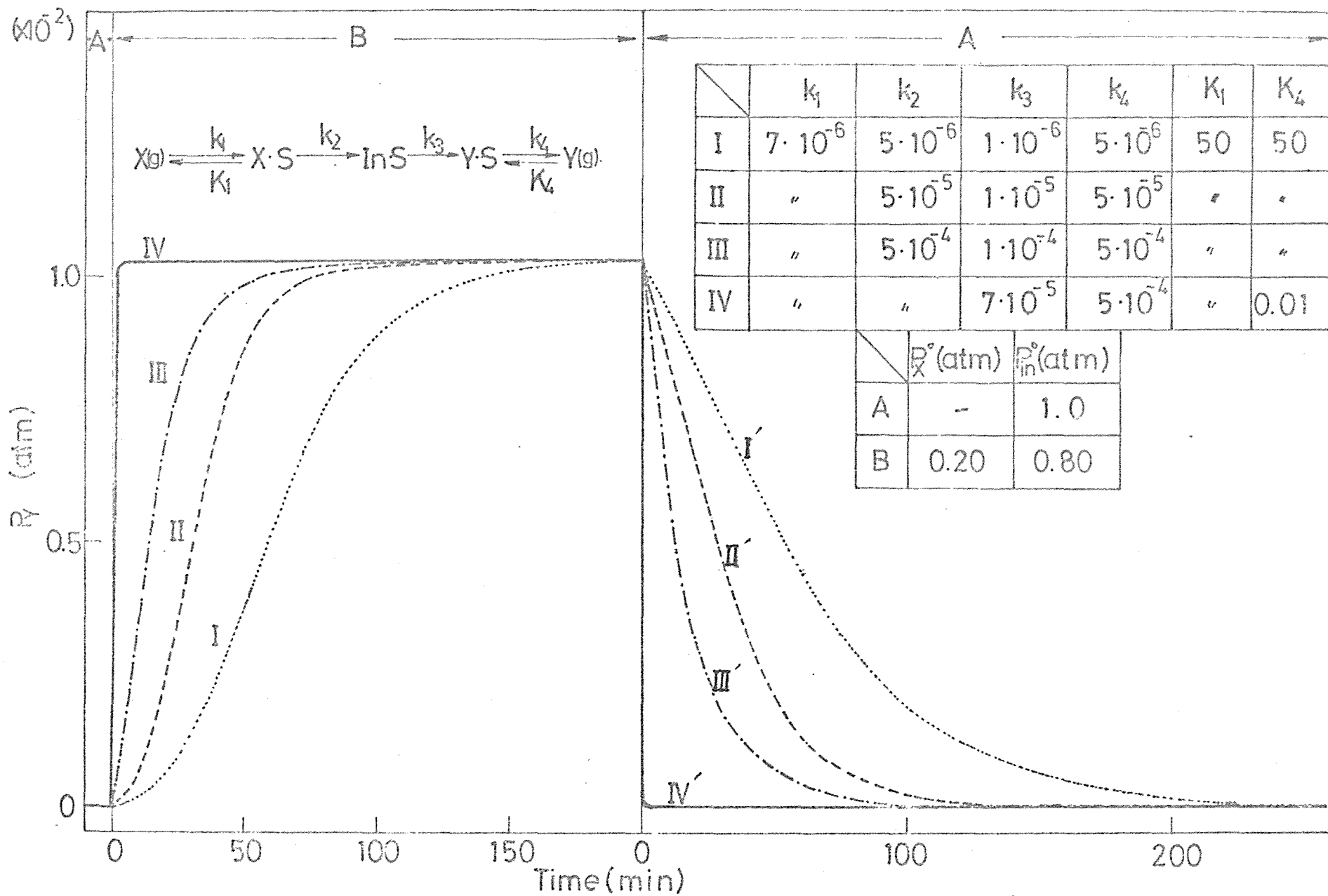


Fig.2-2. X - Y response.

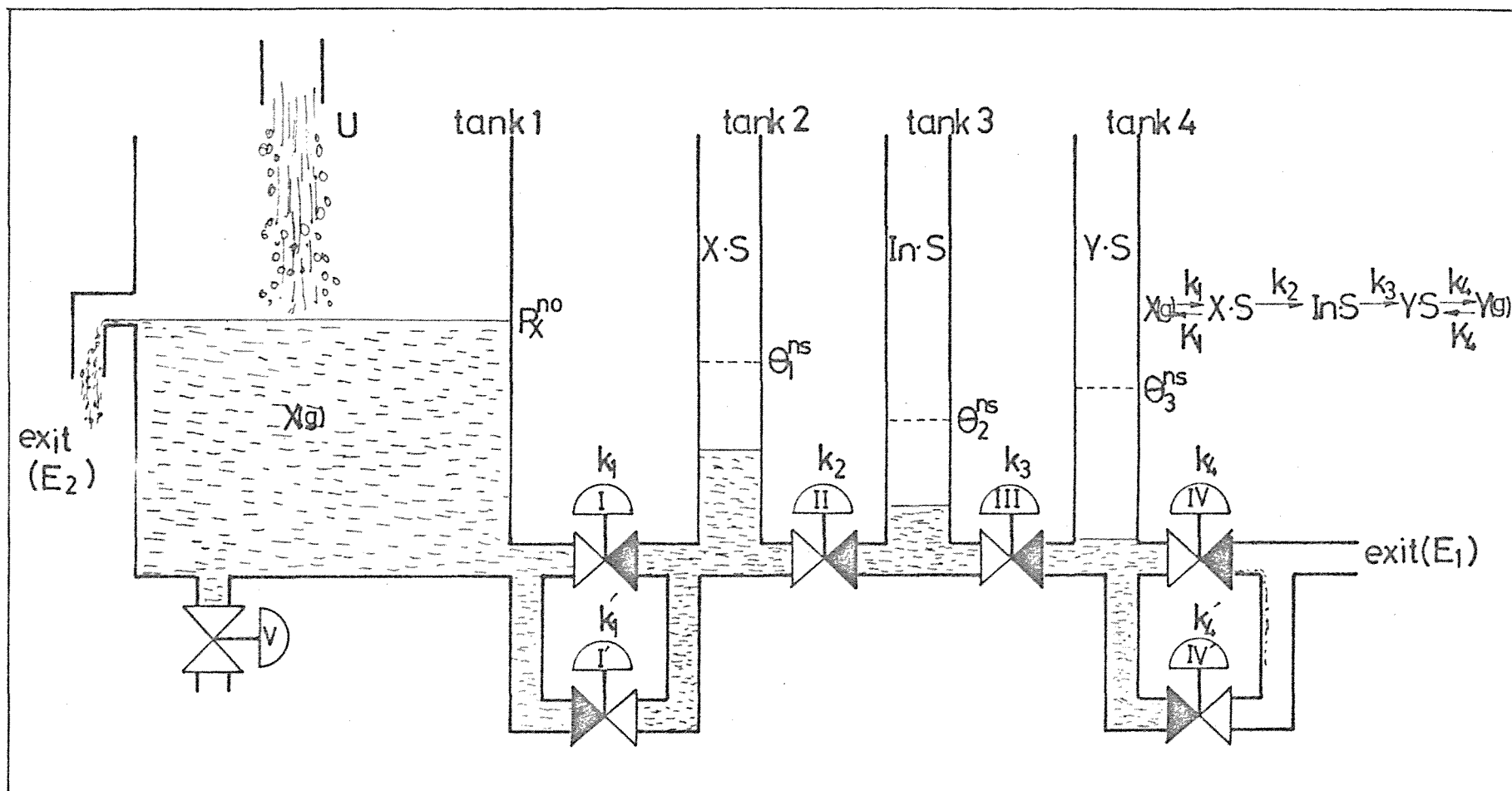


Fig.2-3. Schematic diagram illustrating the  $X(\text{inc.},0) - Y$  response curve.

over flow して  $E_2$  より系外へ流出する、これは未反応の  $X$  に相当する。流入した水の一部 (微分反応器という条件から数%) は valve I ~ IV を通り出口  $E_1$  より流出する、これは反応生成物  $Y$  に相当する)。このとき valve I ~ IV は右方向のみ、valve I', IV' は左向きにのみ水を通過させる特殊な valve とする。水槽 I に水を充填後初期には valve I ~ IV, I', IV' がそれぞれ特定の開度  $k_1 \sim k_4, k'_1, k'_4$  に絞られているため出口  $E_1$  にすぐに水は流出しないが、時間の経過とともに次第に水槽 2 ~ 4 の level が上昇し、それに従って出口  $E_1$  の水の流出速度も上昇する。そして充分な時間の経過後には  $E_1$  にあける水の流出速度 ( $Y$  の生成速度に相当) は一定となる。この定常状態における水槽 2 ~ 4 の水の level は、valve の開度  $k_1 \sim k_4, k'_1, k'_4$  に依存してそれぞれ  $\theta_2^{ss}, \theta_3^{ss}, \theta_4^{ss}$  のように決まる。こうして Fig. 22 曲線 I に示したような S 字型の応答曲線が得られる訳である。

次に導入  $X$  を cut した場合の  $X(\text{del}, 0)$ - $Y$  応答は、Fig. 22 曲線 I' に示したように、単調減少曲線となる。これも同様に Fig. 24 に示した水槽モデルで説明すると次のようになる。

今、 $t=0$  で流入水 ( $X$ ) を止めると同時に水槽 I の水 ( $X$ ) を valve V を全開にして瞬時に抜きとる。抜きとった初期には水槽 2 ~ 4 に水は溜まっているので出口  $E_1$  への水の流出は続くが、水槽 I から水の補給が無いので次第にその量は減少する。このとき水槽 2 の水は水槽 3 へ流出する他に一部は逆向き開度  $k'_1$  の valve I' を通り、水槽 I へ逆流する、これは反応物  $X$  の脱離曲線  $X(\text{del}, 0)$ - $X$  応答に相当する。全水槽の水がゼロになれば、たゞし出口  $E_1$  への水 ( $Y$ ) の流出は停止するがこのゼロへの応答時間は valve の開度  $k_1, k'_1$  に依存して決まる。こうして Fig. 22 曲線 I' に示したような単調減少の  $X(\text{del}, 0)$ - $Y$  応答が得られる訳で

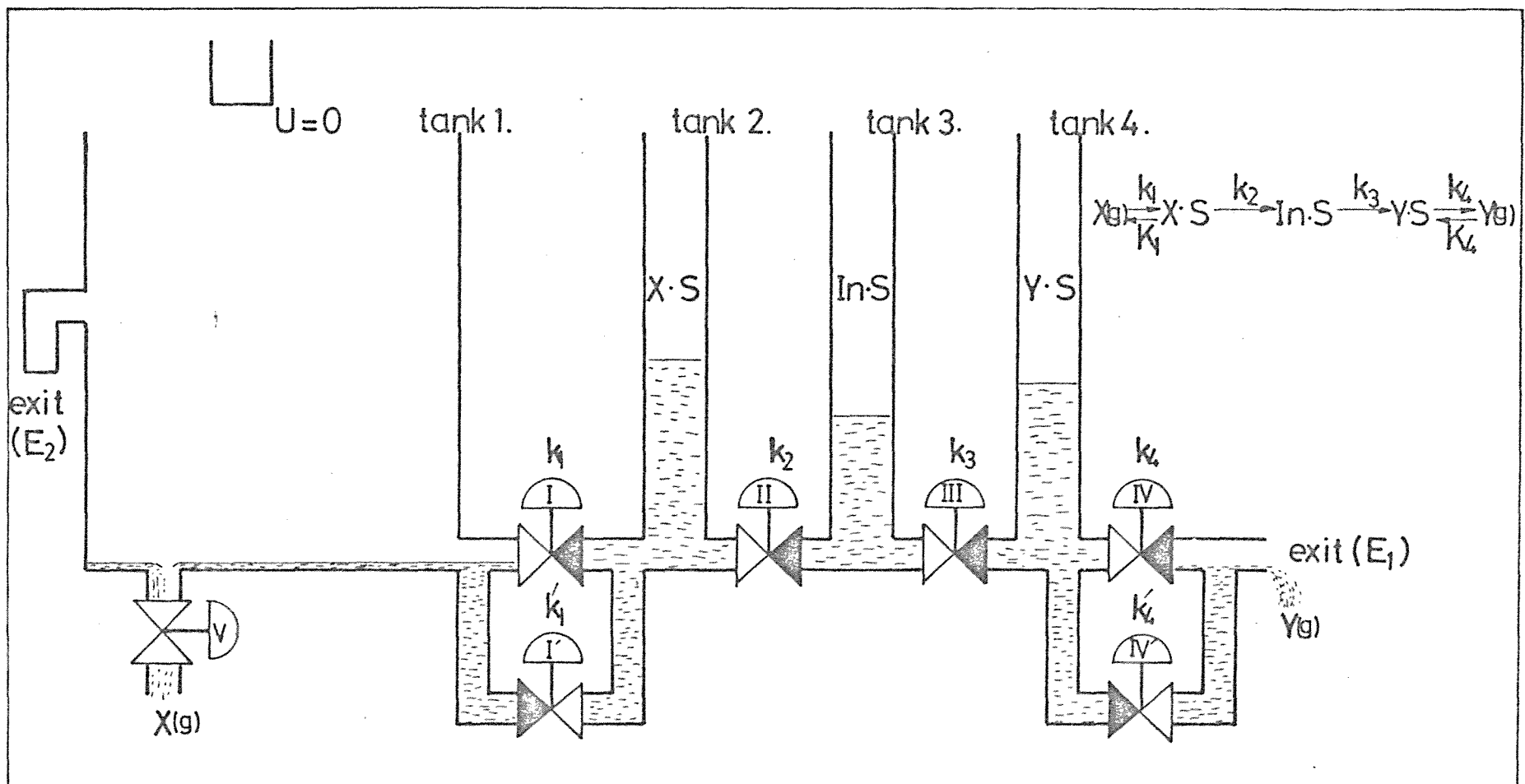


Fig.2-4. Schematic diagram illustrating the  $X(\text{dec.},0) - Y$  response curve.

ある。

次に  $k_2 \sim k_4$  を共に 1 桁ずつ順次大きくしていくと、 $X(\text{inc.}, 0)$ - $Y$  応答は次第に初期の立ち上がりが速くなり  $k_2 = k_4 = 5 \times 10^{-4}$ ,  $k_3 = 10^{-4}$  にしたとき曲線Ⅲに示すような誘導期のない単調増加の応答曲線となった。これも Fig. 2-3 の水槽モデルでうまく説明することが出来る。即ち水槽Ⅰに水を充填した時 Valve I を通った水は、Valve II, III の開度  $k_2, k_3$  が充分大きいため水槽Ⅱ, Ⅲには溜るのではなく瞬時に水槽Ⅳに到達し、更に開放状態にある Valve IV を経て出口 E<sub>1</sub> に流出する。しかし出口には逆向き Valve IV' がついており、この開度も充分大きい ( $k' = 50k$ ) ため流出した水の一部は逆流し tankⅣに溜る。このため出口 E<sub>1</sub> の水の流出量は水槽Ⅳの level が一定になるまで次第に増加する。したがって、このときには上で述べた場合のように誘導期は現われない。こうして曲線Ⅲが得られる訳である。同様にして  $X(\text{dec.}, 0)$ - $Y$  応答の単調減少曲線も水槽Ⅳに溜っていた水の流出によって説明することが出来る。

一方  $k_1 \sim k_4$  の値を曲線Ⅲの場合とほとんど同じにして、生成物 Y の吸着平衡定数  $K_4$  の値を 0.01 と小さい値にしたときには Fig. 2-2 曲線Ⅲに示すような瞬時応答曲線が得られた。これは上で述べた水槽モデルの逆向き Valve IV' の開度  $k'$  が充分小さく ( $K_4 = k_4/k_1 = 0.01$ ) 水の逆流が無視出来るため水槽Ⅳに水が溜らないことに起因する。このときの水の流出速度は、Valve I の開度  $k_1$  が一定のとき水槽Ⅰの head  $P_x^{\text{no}}$  にのみ依存する。したがって tankⅠへの水の充填速度が速くその head が瞬時に一定に保たれた場合、出口 E<sub>1</sub> での水の流出速度も瞬時に一定値を示すことになる。こうして曲線Ⅳが得られる訳である。更に導入している水を停止し水槽Ⅰの水を瞬時に抜きとった



とき水槽 2~4 には水が溜っていないので出口 E<sub>1</sub> でのその流出は瞬時に停止する。このことから  $X(\text{dec}, 0)$ -Y 応答(曲線 IV)も容易に理解出来る。

これらで述べてきた X-Y 応答と水槽モデルと対比して考えるとき、次のことが結論出来る。水槽 2~4 に水が溜らないときは、即ち触媒表面への反応中間体の吸着量が無視出来る程少ないければ(Xの吸着律速である)、X-Y 応答は瞬時応答を示し、逆に水が溜る時即ち反応中間体の吸着量が多くなるとその応答は遅れを示す。更に加えて水槽の数が多い時、即ち表面吸着種の関与する素過程の数が多い時、 $X(\text{inc}, 0)$ -Y 応答は明らかに誘導期を示す S 字型の応答曲線となる。これらの結果を用いると得られた X-Y 応答曲線の形態から X の吸着律速か、表面吸着種の関与する素過程の反応への寄与が大きいのか、更にそれらの素過程の数が多いか少ないかなどの知見を得ることが出来る。

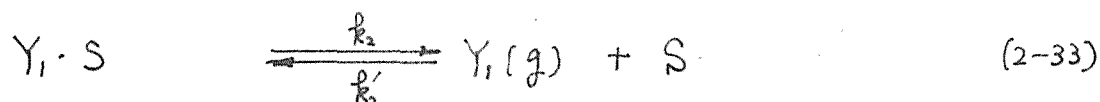
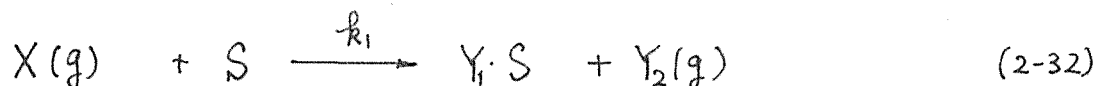
### 2-2-3. モデル反応 2. $X \rightarrow Y_1 + Y_2$ 型反応

モデル反応 1 では生成物 1 つを与えたがこの反応は 1 種の反応物から 2 種の生成物を与える場合である。例えばギ酸分解反応、アルコールの脱水及び脱水素反応、 $N_2O$  の分解反応等がこの型の反応に入るであろう。

今、ここでこの型の反応の反応機構を反応生成物  $Y_1$  のみが触媒表面に吸着する場合と  $Y_1$  及び  $Y_2$  共に吸着する場合と 2 つに分けて X-Y 応答曲線を simulate し両者の違いを検討する。

(1)  $Y_1$  のみが吸着する場合の  $X$ - $Y$  応答

この時の反応機構を次のように考える。



ここで物質収支式はモデル反応 1 の場合と全く同様の手順で行なうので以後の計算では省略する。

今、触媒を不活性ガスで充分処理し吸着成分が全く存在しない表面へ、反応ガス  $X$  を導入した時の  $X(\text{inc.}, 0)$ - $Y$  応答を simulate し結果を Fig. 2-5 に示した。Fig. 2-5 から分るように  $X(\text{inc.}, 0)$ - $Y_1$  と  $X(\text{inc.}, 0)$ - $Y_2$  応答とは全く異なった挙動を示した。即ち前者は単調増加の応答を示すが、後者は応答初期に瞬時に最大値に達しひき続き次第に減少する over shoot 型の応答を示した。この両者の著しい違いは  $Y_1$  が吸着し、 $Y_2$  は吸着しないことに起因している。即ち応答初期には  $X$  の分解活性 site の量が最も多いためその分解速度は最も大きく、しにがってこのとき非吸着成分  $Y_2$  の生成速度は最大値を示す。一方  $Y_1$  は吸着するためゆっくりと気相に脱離するが、反応の進行と共にその吸着は増加し加えてその脱離量も増加する。 $Y_1$  の吸着 site と  $X$  の分解活性点とは同じなので、この吸着  $Y_1$  の増加に従い  $X$  の分解速度は減少する。こうして  $Y_2$  は over shoot 型の反応となり、 $Y_1$  は単調増加の応答となる。

$X$ - $Y$  応答を  $X$  の濃度がゼロから始めるのではなく任意の反応の定常状態間で追跡したとき Fig. 2-6 に示すような結果

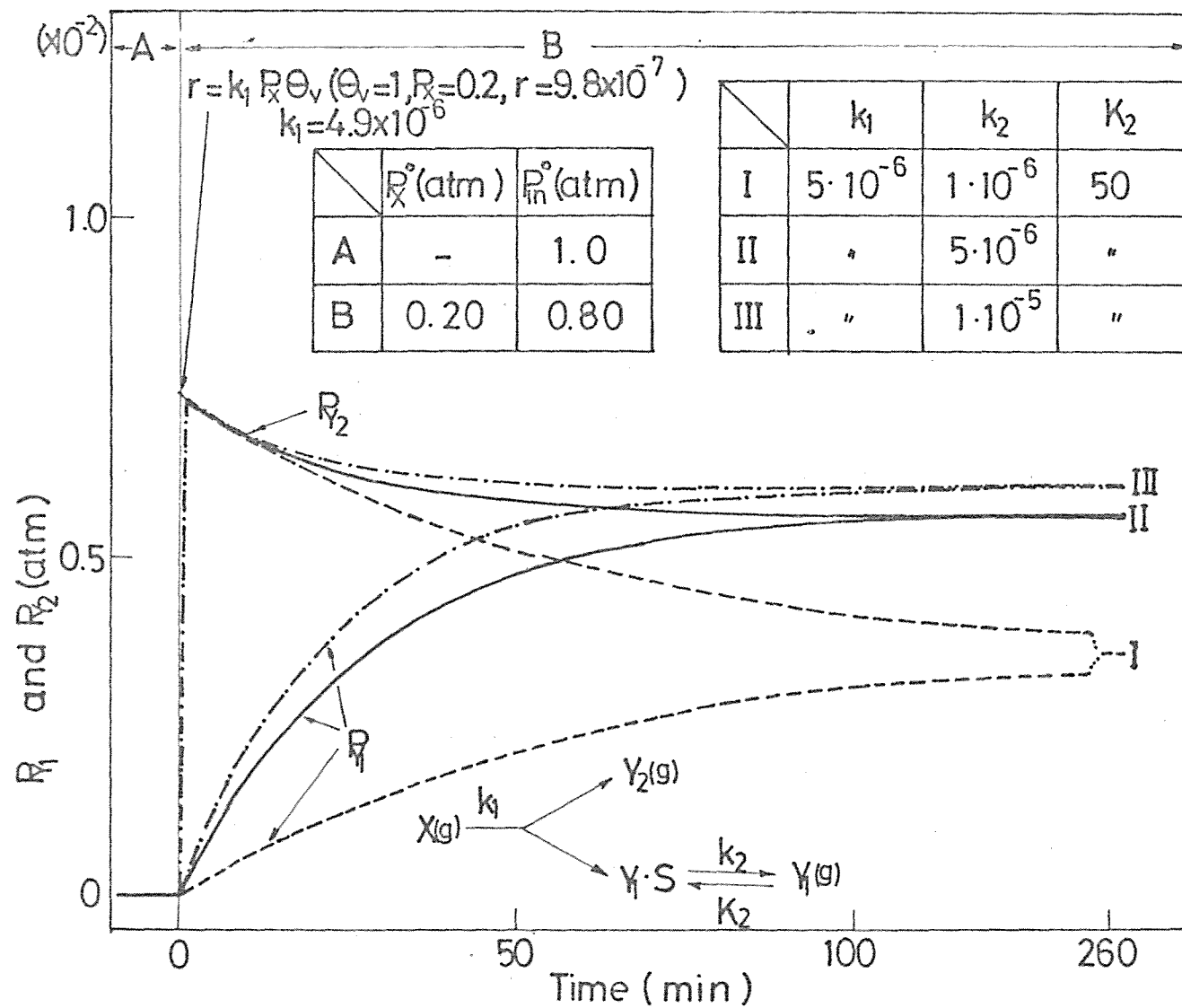


Fig.2-5.  $X (\text{inc.}, 0) - Y$  response.

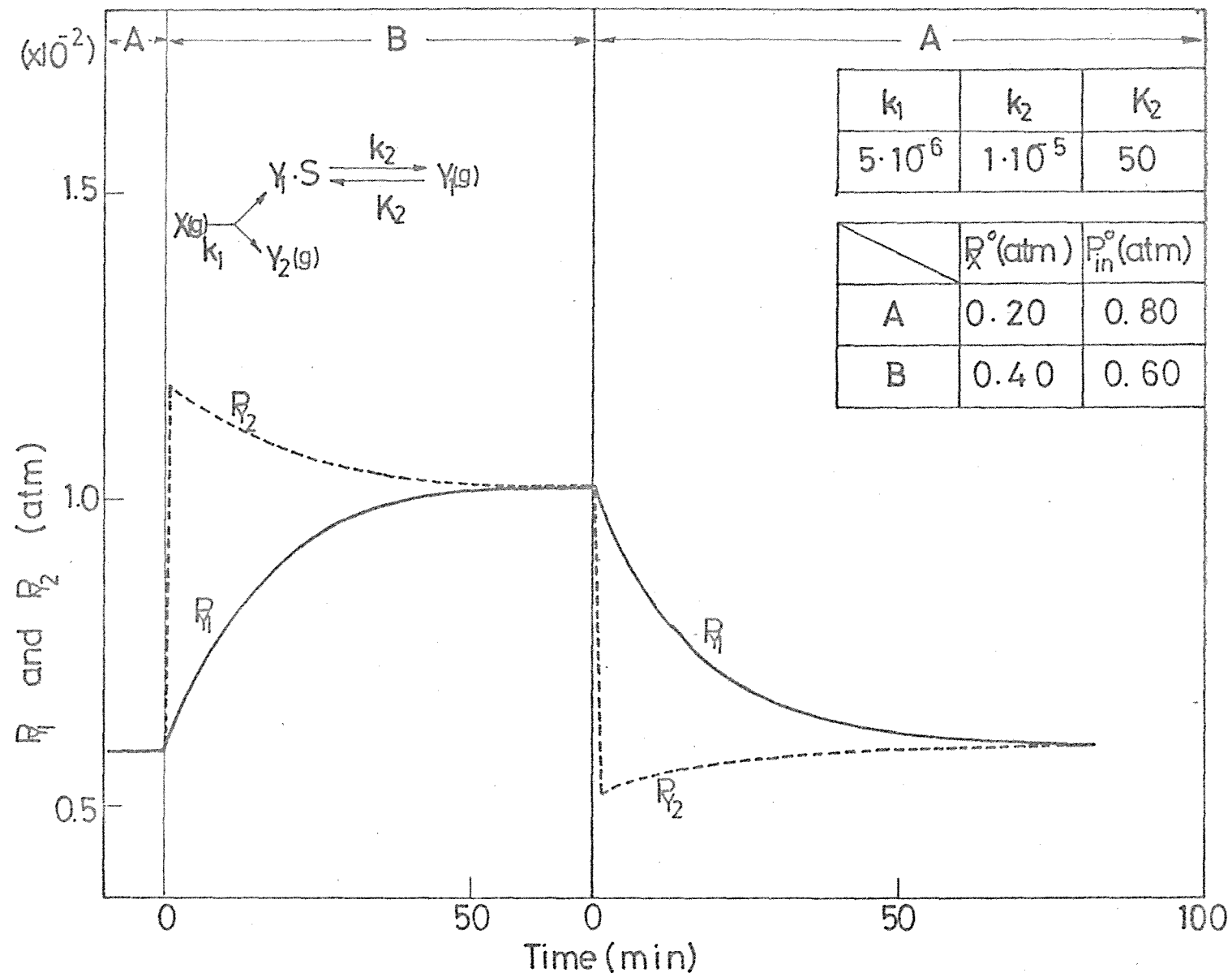
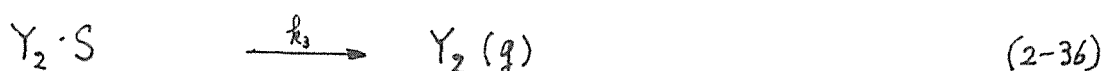
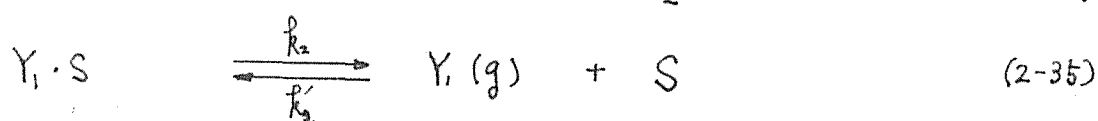
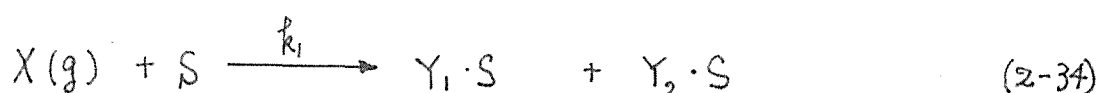


Fig.2-6. X - Y response.

が得られた。このとき  $X(\text{inc.})-Y_2$  応答は上で示したと全く同様の最大値を通る応答を示したが、 $X(\text{dec.})-Y_2$  応答は前者と全く逆くの最小値を通る応答を示した。これは次のように説明することが出来る。即ち  $X$  の濃度が高い値で反応の定常状態になっているとき分解速度も大きいため表面の  $Y_1$  の吸着量は多く、したがって  $X$  の分解活性 site 量は少ない状態にある。この状態から  $X$  の濃度を任意の低い値に減少させたとき、応答初期には最も活性 site 量が少ない表面で低濃度の  $X$  が反応するので  $X$  の分解速度も小さく、このとき応答曲線は最小値を示す。しかし吸着  $Y_1$  の脱離が進行する共に活性 site 量は次第に増加し  $X$  の分解速度 ( $Y_2$  の生成速度) も漸増する。こうして最低値を示す over-shoot 型の応答が観測される訳である。

## (2). $Y_1, Y_2$ 共に吸着する場合の $X-Y$ 応答

このときの反応機構を次のように考えた。



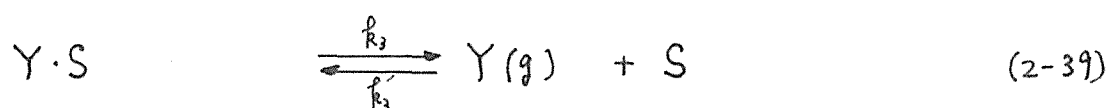
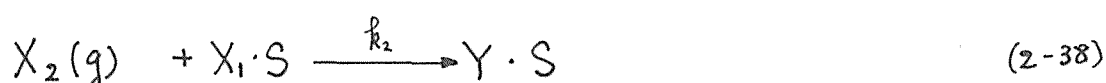
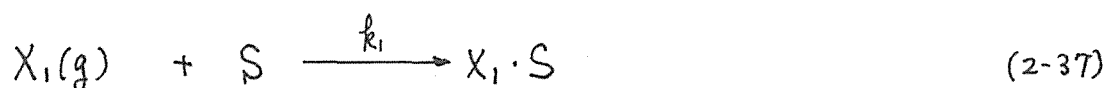
今、 $k_1, k_2$  は一定にし、吸着  $Y_2$  の脱離速度定数  $k_3$  の値を変えた場合の  $X-Y$  応答を simulate する。計算結果を Fig. 2-7 に示すように、 $X(\text{inc.}, 0)-Y_2$  応答は  $k_3$  の値を小さくしていき吸着  $Y_2$  の脱離を遅くすると、応答初期の遅れが大きくなり次第に、

Fig.2-7. X (inc., 0) -Y response.

山型の曲線となった。この結果はこの種の応答曲線において、瞬時に最大値を示すか山型の応答曲線を示すかは、その成分の脱離が速いが遅いによって決まることを示している。

2-2-3. モデル反応  $X_1 \xrightleftharpoons[X_2]{\quad} Y$  型反応

これは反応物が二種類で生成物が一種類の場合の反応であり、この型の反応は  $C_2H_4$  の水素化、 $H_2$  及び  $CO$  の酸化等水素化や酸化反応にごく一般に見られる反応である。今このモデル反応の反応機構も吸着した  $X_1$  に気相  $X_2$  が直接反応する次のような Rideal-Eley 機構とする。



ここで反応を control している素過程として (1) (2-38) の場合, (2) (2-38) 及び (2-39) の場合, (3) (2-39) の場合, (4) (2-37) 及び (2-38) の場合, (5) (2-37), (2-38) 及び (2-39) の場合の 5 つに分けて  $X_2$ - $Y$  応答曲線を simulate し、得られた結果を比較する。

## (1) 表面反応律速の場合の $X_2$ - $Y$ 応答

今、触媒表面が吸着  $X_1$  で充分飽和した表面へ反応物  $X_2$  を導入又は導入停止を行なった場合の  $X_2$ - $Y$  応答の simulation を行なう。ここで  $k_1$ ,  $k_3$  に概より約 2 桁以上大きい値を与え (即ち このときには表面反応律速である)  $k_2$  を変化させた場合の  $X_2$ - $Y$  応答の計算結果を Fig. 2-8 に示した。Fig. 2-8 から明らかのように  $X_2$ - $Y$  応答は瞬時に新定常値に達する応答を示した。このような瞬時応答は先に Fig. 2-2 の曲線 IV で説明したように、表面吸着種  $Y \cdot S$  の吸着量が無視出来る程度に少ないことに起因している。即ち吸着種の増減の寄与のない表面反応律速の場合にこのような応答となることが分る。

ここで  $X_2(\text{inlet}, 0)$ - $Y$  応答曲線の新定常値は物質収支式より次のように与えられる。

$$R_Y^{ns} = \frac{L S_0 RT}{W} k_1 P_{X_1}^{ns} \theta_Y^{ns} \quad (2-40)$$

但し、 $\theta_Y^{ns} = 1 - \theta_1^{ns} - \theta_2^{ns}$  であり、 $\theta_1^{ns}$ ,  $\theta_2^{ns}$  はそれぞれ  $X_1 \cdot S$ ,  $Y \cdot S$  の表面被覆率であり上付  $ns$  は新定常値を示す。上で述べた条件より、 $\theta_Y^{ns} = \theta_1^{ns} \div 1$  であるので  $P_Y^{ns}$  は  $P_X$  が一定のとき  $k_1$  の値によってのみ決定される。Fig. 2-8 はこのことを良く示している。



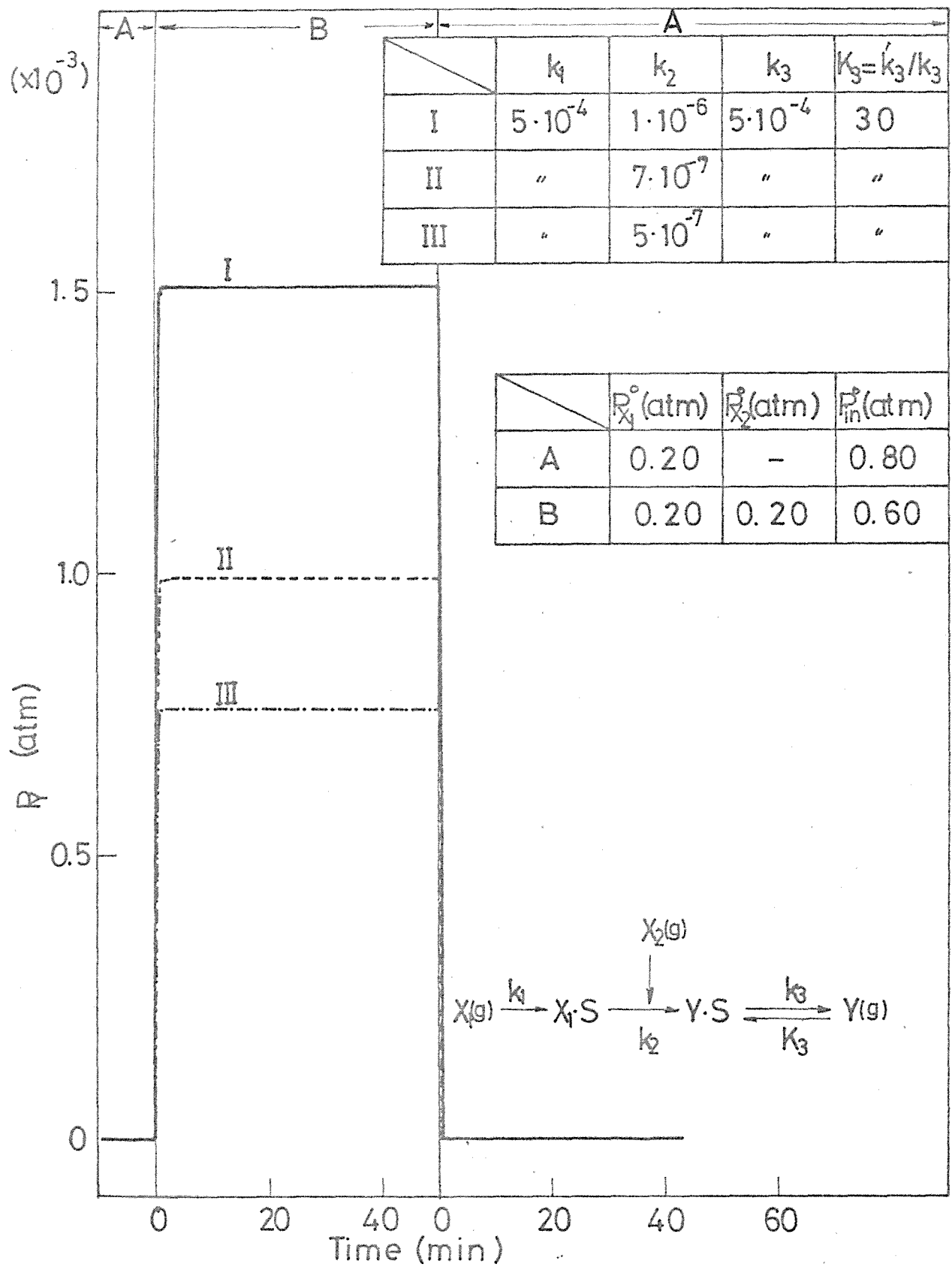


Fig.2-8.  $X_2 - Y$  response

## (2) 表面反応及び吸着Yの脱離が共に遅い場合の $X_2$ -Y応答

$k_1$ を充分大きい $1 \times 10^4$ の値に固定し、 $k_2, k_3$ をその値の1桁以下に小さくした場合の $X_2$ -Y応答をsimulateした結果をFig. 2-9に示した。Fig. 2-8に示した表面反応律速の場合とは異なり明らかで遅れを示した。このような遅れはスループットに述べたように生成物Yの脱離が充分速くなく表面に蓄積することに起因している。ここで注目すべきことは $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y及び $X_2(\text{dec.}, 0)$ -Yの両応答曲線がほぼ重ね合わせることが出来ることである。これは $k_2$ と $k_3$ が同程度か、 $k_3$ が少し大きい値であることに起因している。

## (3) 反応生成物Yの脱離律速の場合の $X_2$ -Y応答

今、2つの速度定数 $k_1 = 1 \times 10^3$ ,  $k_2 = 5 \times 10^5$ , を一定にし $k_3$ を変化させた場合の $X_2$ -Y応答をsimulateした結果を、Fig. 2-10に示した。ここで得られた $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y応答曲線は先に示したFig. 2-9の $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y応答曲線と全く同じ形態を示した。したがってこの応答曲線からだけでは表面反応と吸着Yの脱離が共に遅いのか後者だけが遅いのか区別出来ない。しかしこれは $X_2(\text{dec.}, 0)$ -Y応答の比較によってはっきり区別がつく。すなわちFig. 2-9とFig. 2-10の $X_2(\text{dec.}, 0)$ -Y応答を比較すれば分るように、吸着Yの脱離だけが遅いFig. 2-10の場合は、その応答は長時間にわたってYが脱離する応答となり短時間で定常状態に達する $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y応答とは異なった形態を示した。この結果は一般にReactant(dec.)-Product応答を追跡することに

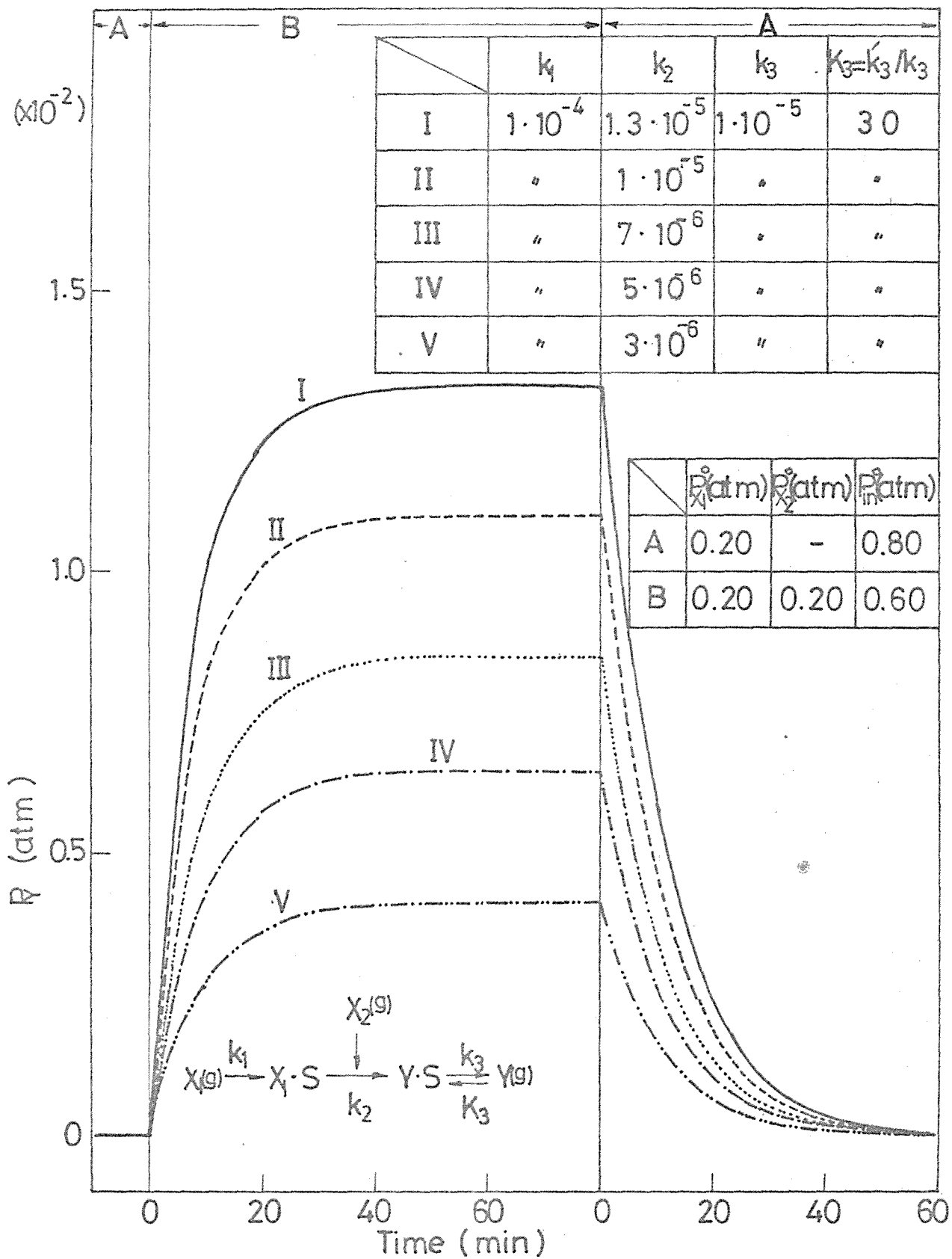


Fig.2-9.  $X_2$  - Y response.

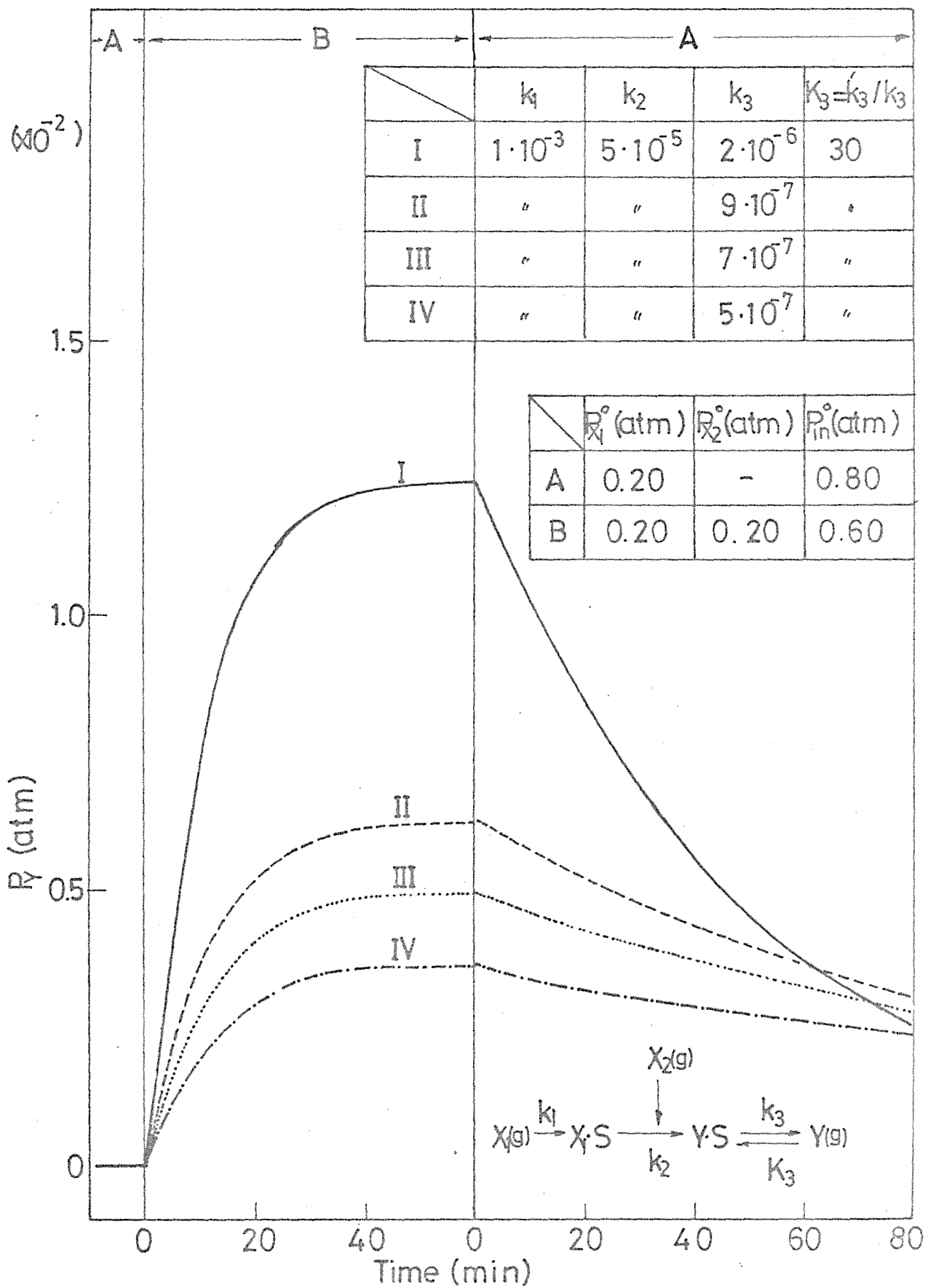


Fig.2-10.  $X_2$  - Y response.

より反応生成物の脱離速度が遅いか速いかに関する知見が得られることを示している。

(4) 反応物 $X_1$ の吸着及び表面反応が共に遅い場合の $X_2(lim., 0)-Y$ 応答

Fig. 2-11の値は一定にし $k_2$ の値を変えた場合の $X_2(lim., 0)-Y$ 応答曲線をFig. 2-11に示した。このとき応答初期に最大値に達した後ゆっくり減少し定常値に達するover-shoot型の応答となった。これは先にFig. 2-5に示した $X(lim., 0)-Y_2$ 応答と同様に説明出来る。即ち応答初期には $X_1$ の吸着量が最も多いため反応速度は最大となり、引き続いて反応で消費された吸着 $X_1$ の気相 $X_1$ による補給が遅いためその量は漸減し、したがって反応速度も減少する。時間の経過と共に $X_1$ の吸着速度と表面反応速度とが一致するようになりやがて定常状態に達する。

(5) 反応物 $X_1$ の吸着、表面反応及び生成物 $Y$ の脱離が共に遅い場合の $X_2(lim., 0)-Y$ 応答

2-2-3(4)節に述べた反応抵抗 $k_2$ に加え更に反応生成物 $Y$ の脱離が共に遅い場合どのような応答になるかを検討したのがFig. 2-12である。Fig. 2-12に示すように $X_2(lim., 0)-Y$ 応答曲線はいずれもover-shoot型の反応となるが初期の立ち上りが次第に鈍くなりその最大値も小さくなった。したがって応答曲線の初期の立ち上りが速いか遅いかは吸着 $Y$ の脱離速度に依存することを示しており、この結果は反応機構は異なるが2-2-2節で述べ

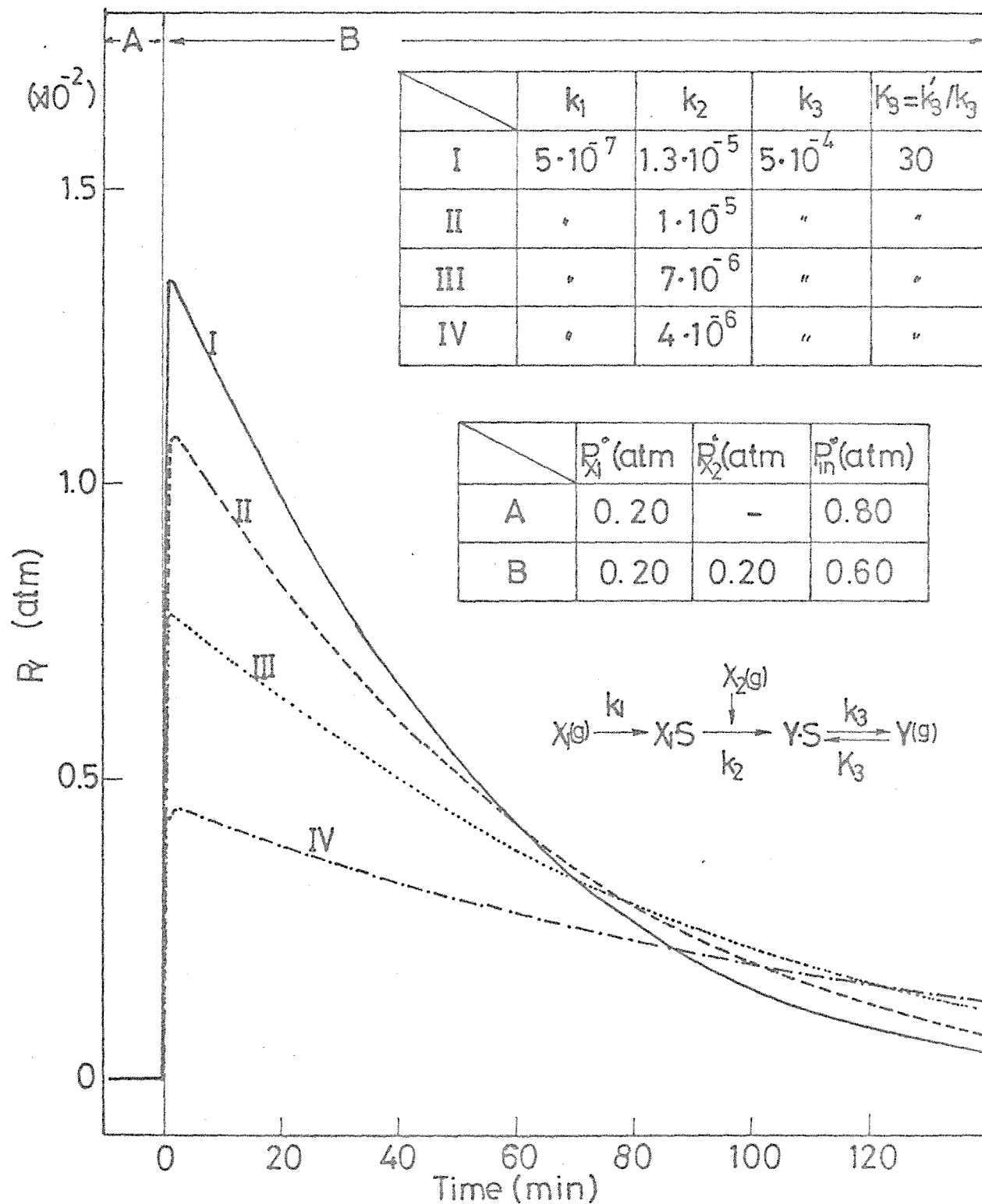


Fig.2-11  $X_2$  (inc., 0) - Y response.

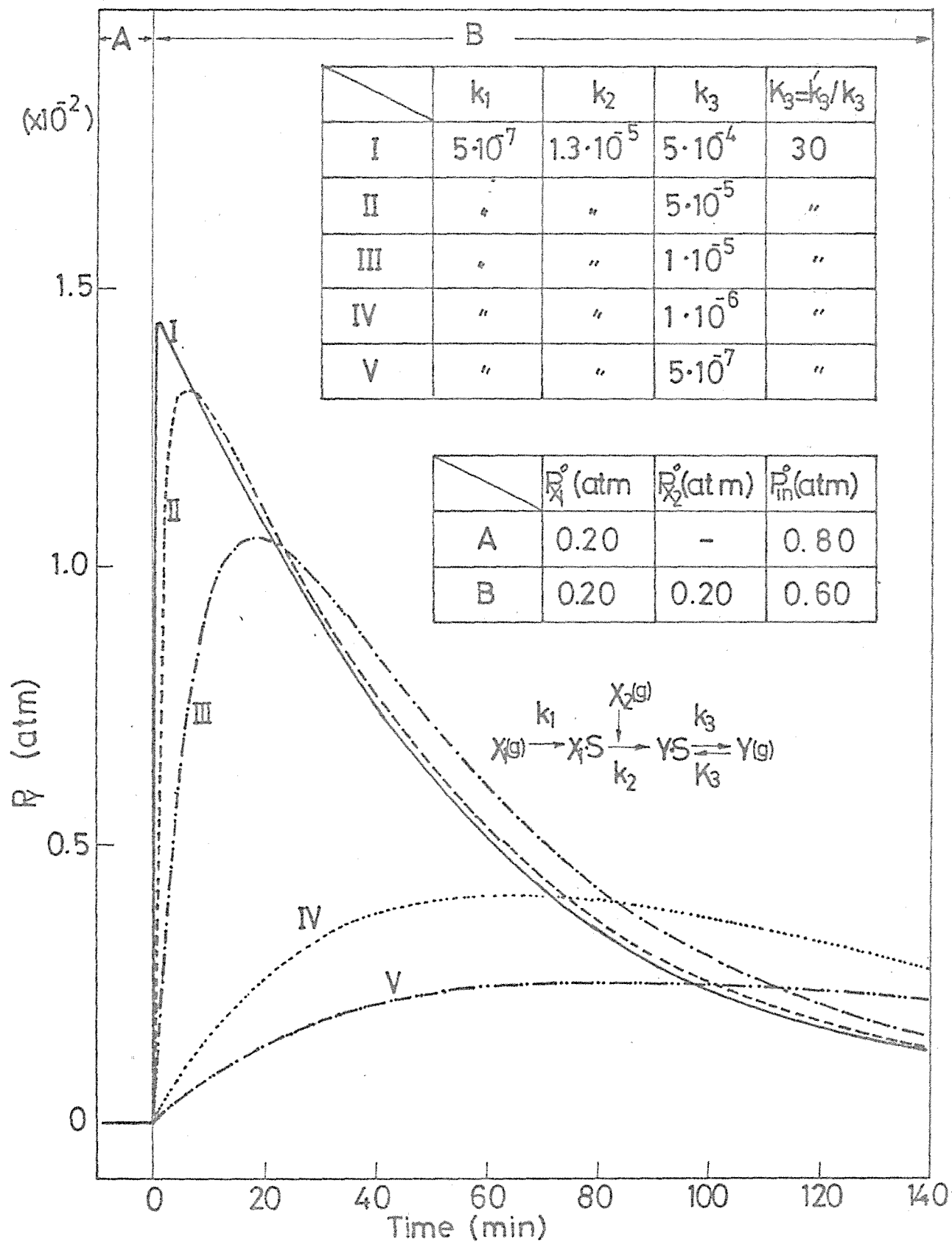


Fig.2-12.  $X_2$  (inc.,0) - Y response

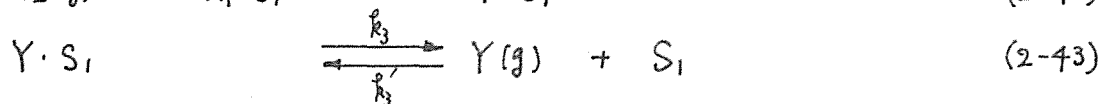
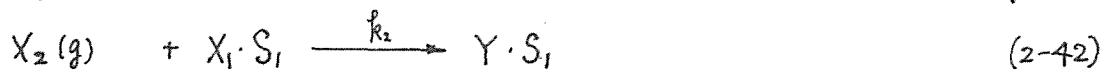
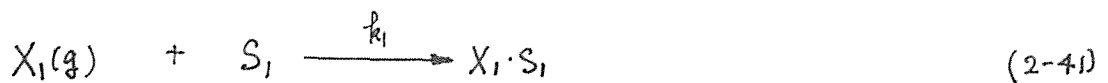
たモデル反応スの場合の結論と一致する。

ス-ス-4. モデル反応4.  $X \xrightleftharpoons[\text{Pass 2}]{\text{Pass 1}} Y$  型反応

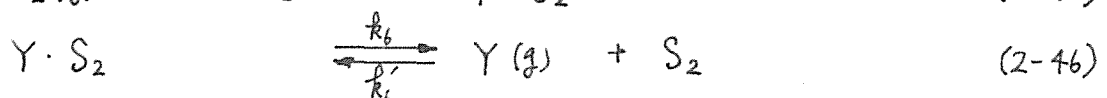
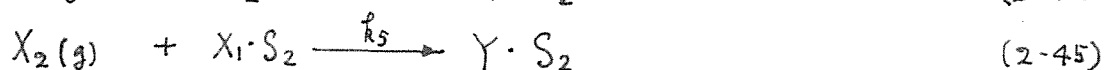
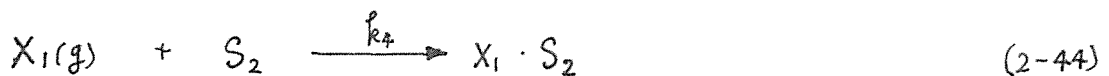
この反応は異なった2つの反応経路を経て同じ1つの反応生成物を与える特殊な場合である。このような反応系はあまり多く報告されていないが、例えば Rogers, Lih, Høugen<sup>2-9)</sup> が白金触媒上での Propylene と Isobutylene の水素化反応について、Kolboe<sup>2-10)</sup> が真鍮触媒上での sec-butyl alcohol の脱水素反応について、更に近年では Tamaru ら<sup>2-11)</sup> が ZnO 上での H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交換反応について、それぞれの反応が異なった2つの反応経路を経て進行していることを示唆した。

ここでとり上げたモデル反応の反応機構を、反応物 X<sub>1</sub> が触媒表面の異なった活性 site S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> に吸着し、それぞれの吸着種が反応物 X<sub>2</sub> と異なった速度で反応し、生成物 Y とはる次のような2つの反応経路を経て進行するとする。

反応経路1



反応経路2





即ちこれは、先に2-2-3節で述べたモデル反応が2つの異なる活性点で異なった速度で同時に行っていることに等しい。

今、反応経路1は表面反応(2-42)を律速とし、反応経路2は $X_1$ の吸着(2-44)及び吸着 $Y$ の脱離(2-46)が共に遅い場合の $X_2(\text{lim}, 0)-Y$ 応答についてその値を色々変え simulate する。尚このとき初期条件として吸着 $X_1$ で表面が充分飽和した状態にあるとある。こうして得られた結果をFig. 2-13に示した。いずれも over-shoot 型の応答を示したが、これまでのその型の応答とは少し異なり、その応答曲線は応答初期の速い応答部分と、引き続いておこる緩慢な最大値を通る応答部分との2つから構成されている。この応答初期の速い立ち上りの応答部分は反応経路1の表面反応律速に基づく応答であり、後期の遅い over-shoot 型の応答部分は反応経路2の $X_1$ の吸着及び吸着 $Y$ の脱離が共に遅いことに起因した応答である。したがって Fig. 2-8 に示した  $X_2(\text{lim}, 0)-Y$  応答曲線と Fig. 2-12 に示した曲線 II ~ V の応答曲線を重ねて和をとったのが Fig. 2-13 の応答曲線に等しい。

次に同じ条件で  $X_2-Y$  応答を反応の任意の2つの定常状態間で追跡したとき、Fig. 2-13 とは著しく異なる Fig. 2-14 に示したような瞬時応答に類似の応答曲線が得られた。これは活性 site  $S_2$  への  $X_1$  の吸着速度が遅いため、反応の定常状態では  $S_2$  上の吸着  $X_1$  量は非常に少ない状態にあっていて反応経路2はほとんど進まず、表面反応律速の反応経路1だけで  $Y$  が生成されていることに起因している。したがってこのような2つの反応経路をもつ実際の反応系を取り扱う場合には、反応の異なった定常状態間での Reactant-Product 応答と併せて、反応

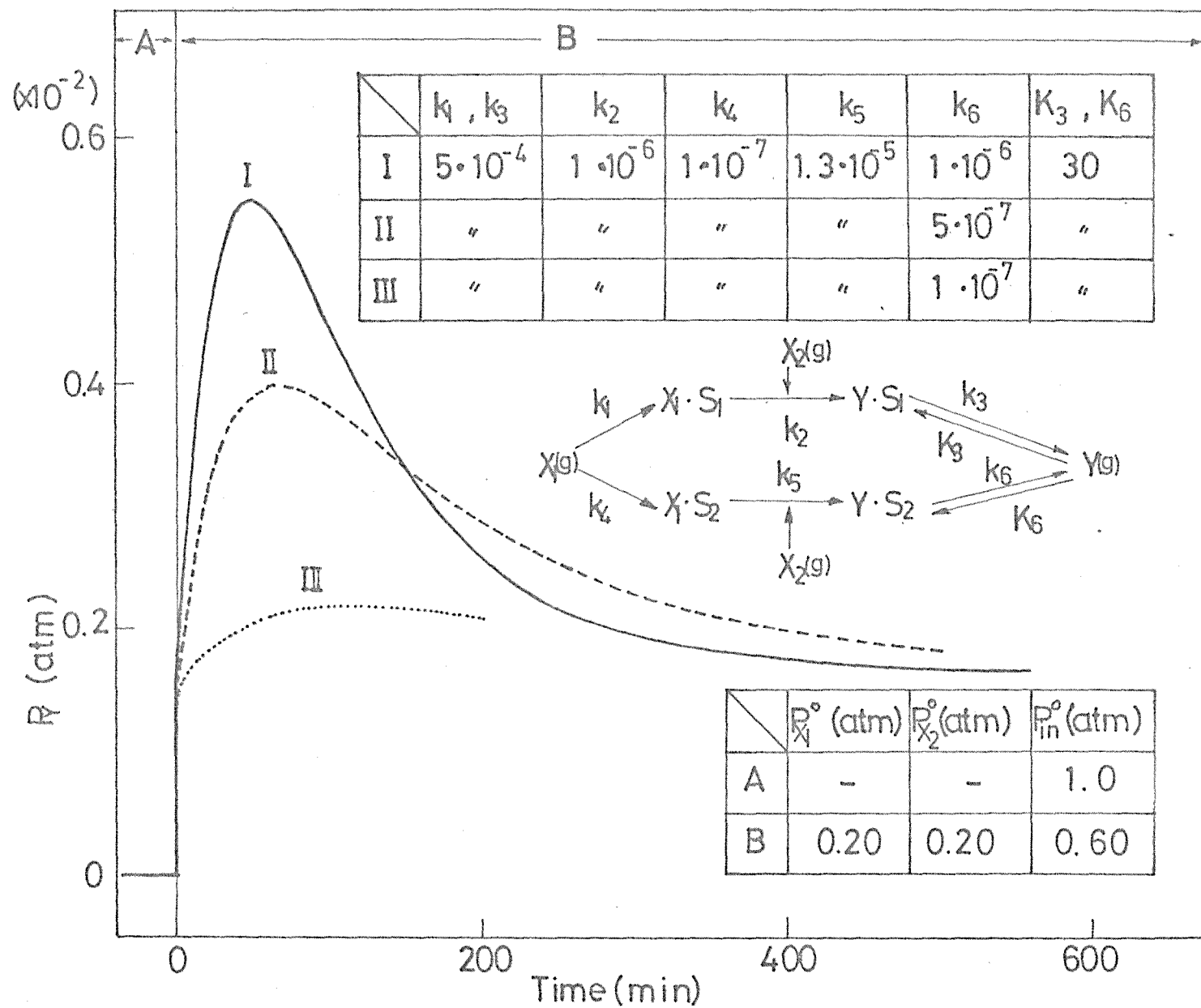


Fig.2-13.  $X_2$  (inc., 0) - Y response .

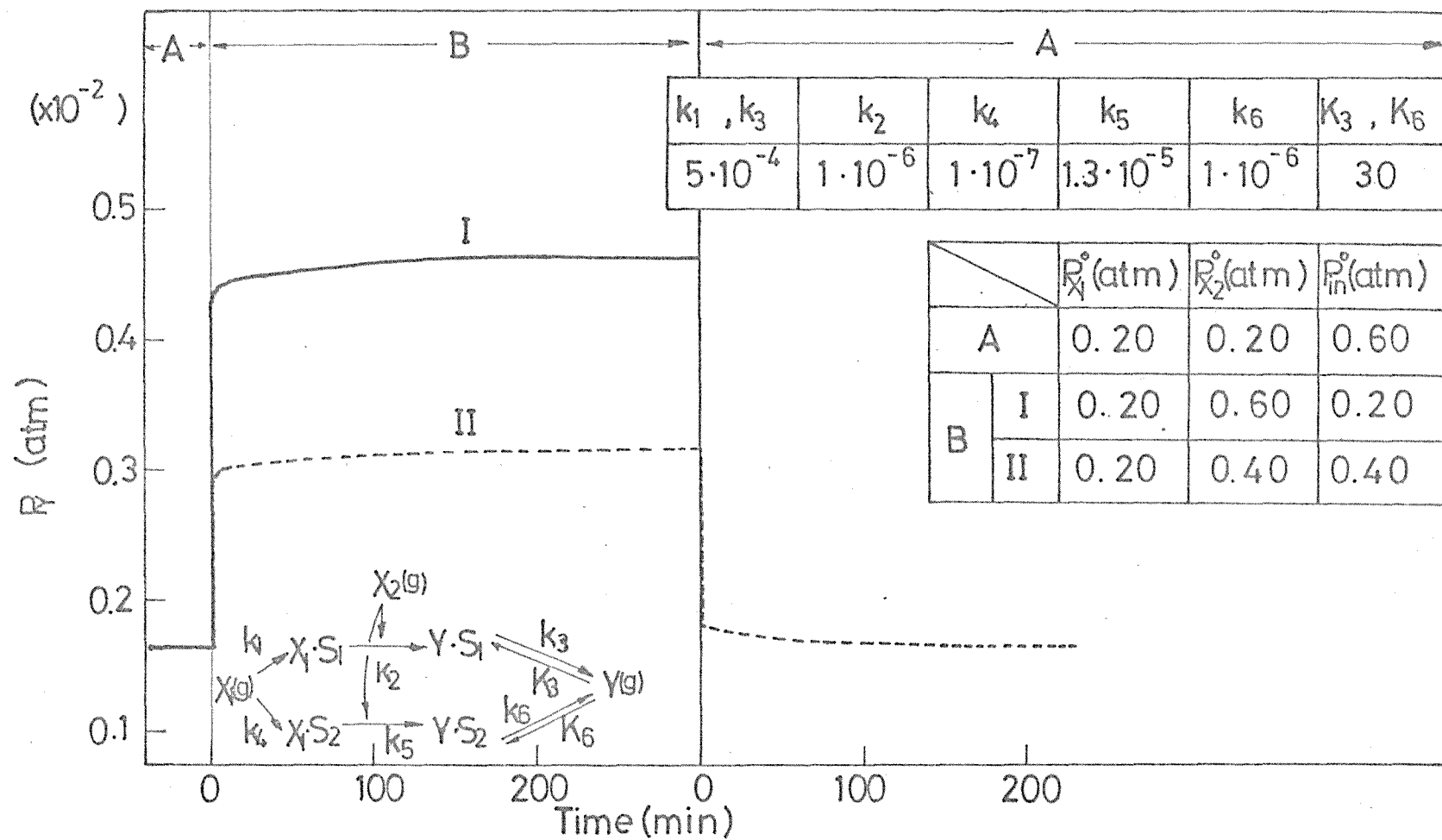
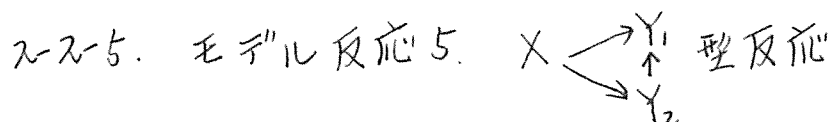


Fig.2-14.  $X_2 - Y$  response.

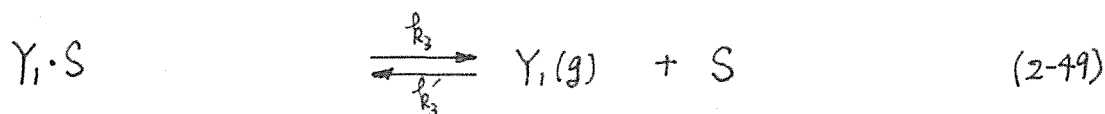
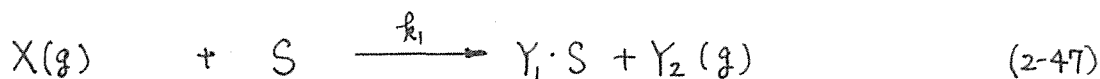
物がゼロから始める Reactant (line, 0) - Product 応答をも追跡することによって、その応答曲線の形態から両者の経路の分離が可能と仮定するであろう。



この型の反応は Butene や Styrene 等の異性化反応、炭化水素の分解反応等に見られる反応である。このモデル反応を (1)  $Y_1$  だけが吸着する場合、(2)  $Y_1, Y_2$  が吸着する場合 (3)  $X, Y_1, Y_2$  が吸着する場合の3つに分けて検討する。

(1).  $Y_1$  だけが吸着する場合の  $X-Y$  応答

この時の反応機構を次のように考える。



今、 $k_1, k_3$  は一定にして  $k_2$  を次第に大きくした場合の  $X$  (line, 0) -  $Y$  応答の計算結果を Fig. 2-15 に示した。応答曲線の形態は先に示したモデル反応 2 の場合と全く同じく  $Y_1$  は単純増減、 $Y_2$  は over-shoot 型の応答を示した。 $k_2$  を大きくすると反応で生成した  $Y_2$  の  $Y_1$  に変化する速度が速くなるため、定常状態における  $Y_2$  の生成量は減少し、逆に  $Y_1$  の生成量は増加した。

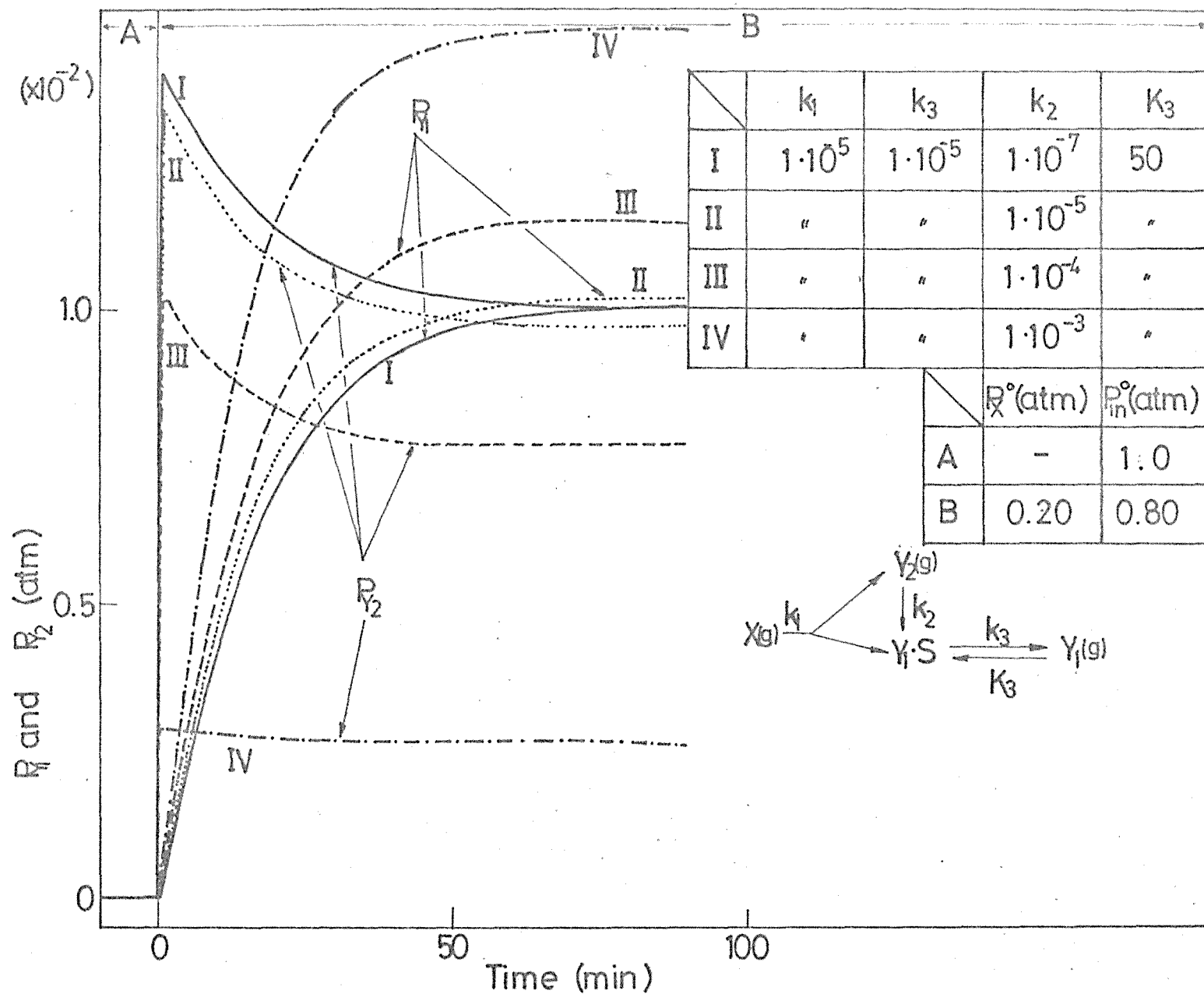
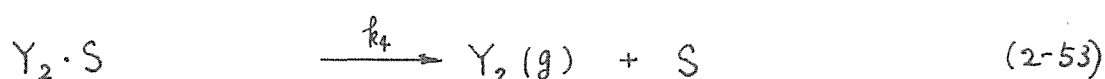
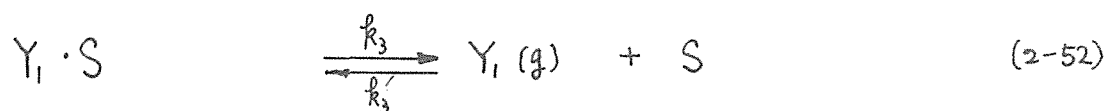


Fig.2-15.  $X(\text{inc.}, 0) - Y$  response.

(2)  $Y_1$  及び  $Y_2$  が吸着するとき.

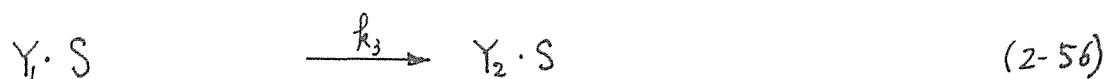
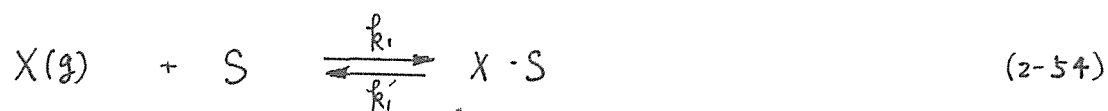
このときの反応機構を次のように考える。



上で述べた(1)と同じ手順で計算した結果を Fig. 2-16 に示した。  
Fig. 2-15 と全く同様の応答を示したが,  $X(\text{inc.}, D) - Y_2$  応答初期の  
最大値の現われる時間が  $Y_2$  のわずかな吸着に起因して少し遅  
れを示した。

(3)  $X, Y_1, Y_2$  が吸着する場合の  $X - Y$  応答

このときの反応機構を次のように考える。



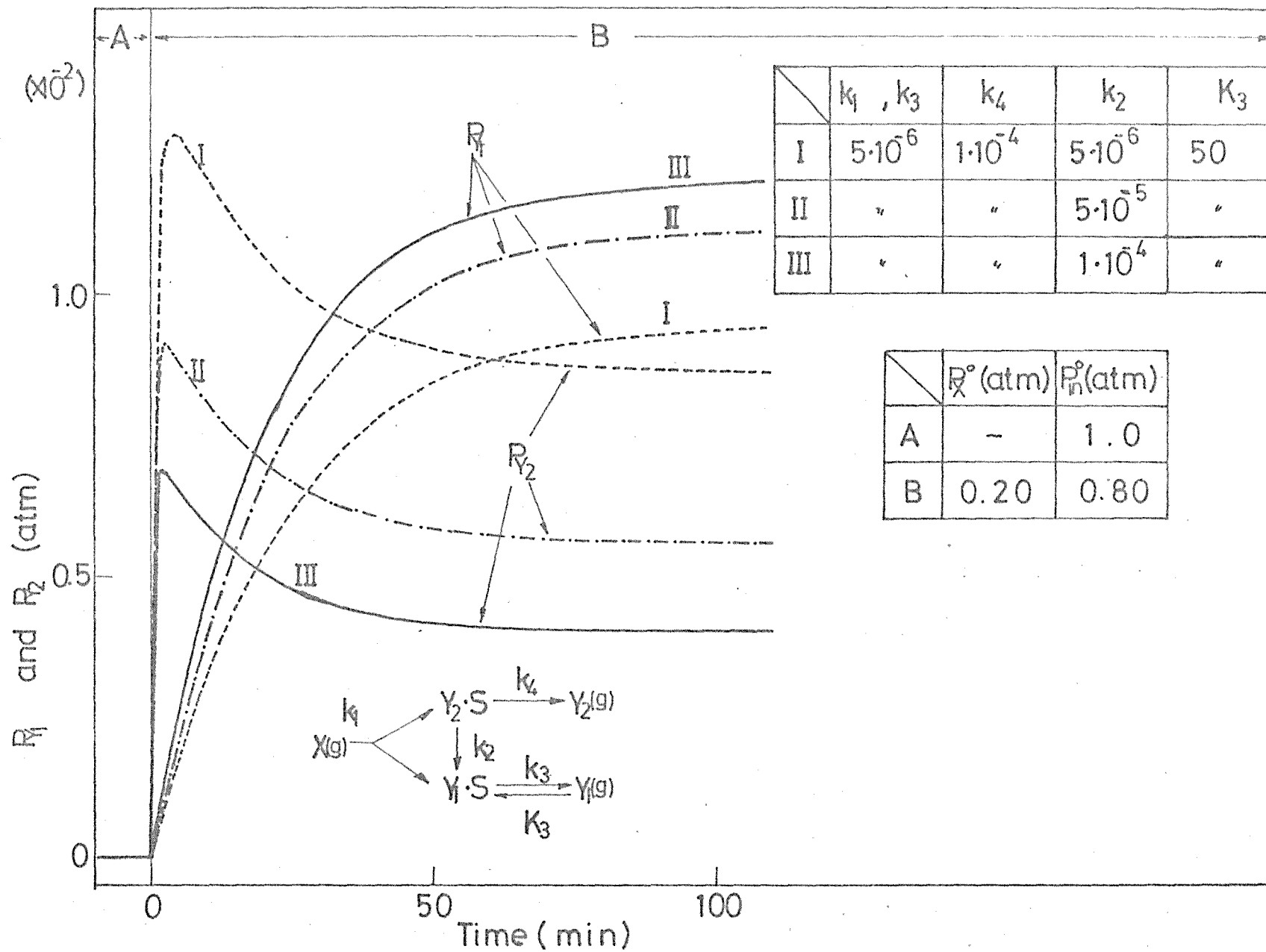
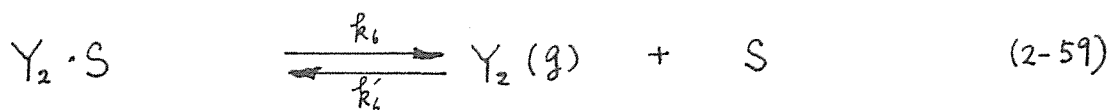
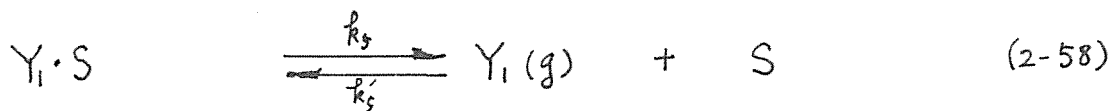
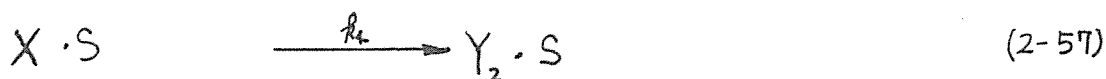
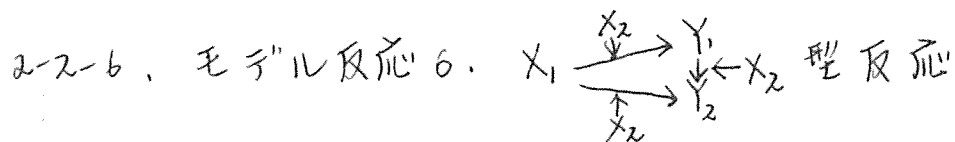


Fig.2-16.  $X(\text{inc.}, 0) - Y$  response.



この機構に基づいた  $X(\text{inc.}, 0) - Y$  応答の計算曲線は Fig. 2-17 に示した。  $k_3$  以外の  $k_j$  を一定にして  $k_3$  を次第に小さくした場合、即ち  $Y_1 \rightarrow Y_2$  の反応が進みにくい状態にしたとき、  $k_2 = k_4$  があるので  $X(\text{inc.}, 0) - Y_1$  及び  $X(\text{inc.}, 0) - Y_2$  応答曲線は次第に接近し、  $k_3 = 1 \times 10^{-7}$  (曲線 IV) では完全に一致した。このとき注目すべきことは、上の (1), (2) で示したような over-shoot 型の応答が得られないことである。これは前の (1), (2) とは異なり反応物  $X$  が吸着してから反応すること起因している。

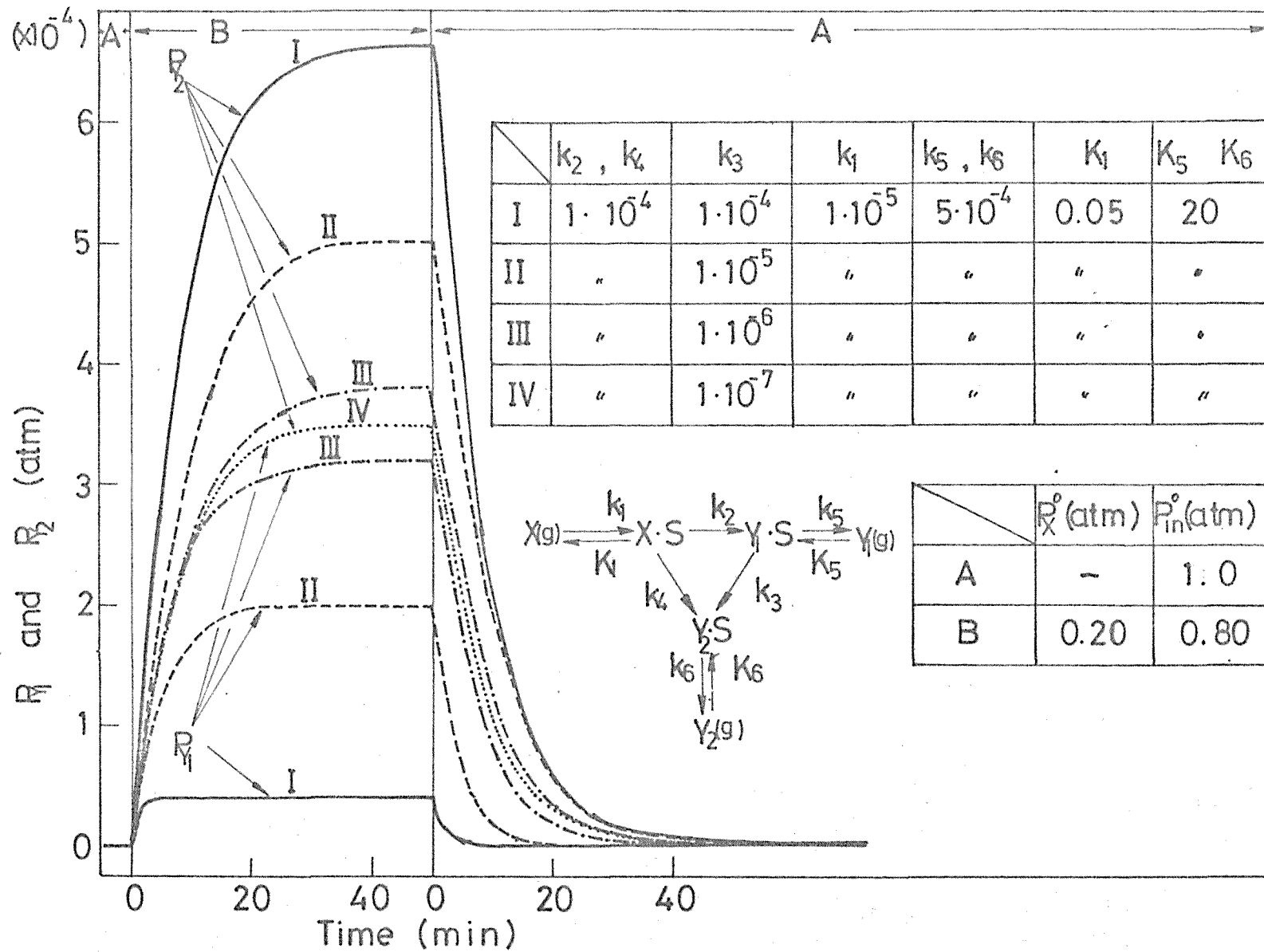


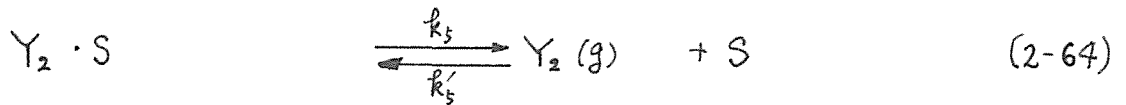
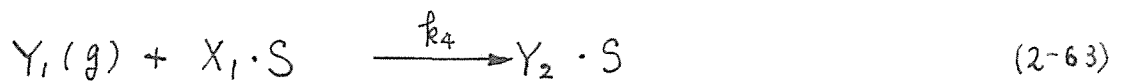
この型の反応は  $C_2H_4$  の  $C_2H_4D$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  への及び  $C_3H_6$  の  $C_3H_6D$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  への酸化反応、  $C_6H_6$  の無水マレイン酸、  $CO_2$ ,  $H_2O$  への酸化反応等典型的な複合反応の型の 1 つである。

このモデル反応の反応機構を次のように考える。









ここで触媒を  $X_1(g)$  気流中で充分処理し、吸着  $X_1$  が飽和状態にある表面へ  $X_2$  を導入したときの  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y_1$  及び  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y_2$  応答を simulate することにする。

はじめに  $X_1$  の吸着速度定数  $k_1$  以外の  $k_i$  は一定にして  $k_1$  を順次小さくした場合の  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y$  応答を求めてみた。結果を Fig. 2-18 に示すように、 $k_1$  が充分大きいとき 2-2-5 節で述べたモデル反応と同様にそれは瞬時に最大値に達する over-shoot 型の応答を示したが、その値を小さくするとそれは初期の立ち上りの緩慢な応答曲線となった。

次に  $k_1, k_2, k_3, k_5$  は一定にし、 $k_4$  を大きくして反応  $Y_1 \rightarrow Y_2$  の速度を増した時、Fig. 2-19 に示すように  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y_2$  応答は上へ  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y_1$  応答は下へ移動した。同様に  $k_1, k_3, k_4, k_5$  を一定にし  $k_2$  を大きくし反応  $X_1 \cdot S \rightarrow Y_2 \cdot S$  の速度を増したとき、Fig. 2-20 に示すように  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y_1$  応答は上へ  $X_2(\text{inc.}, 0) - Y_2$  応答は下へ移動した。

### 2-3. 過渡応答曲線の図上解析<sup>2,12)</sup>

この節では、これまで計算機で simulate した過渡応答曲線を用いて、それらの図上解析から直接得られる情報について検討する。

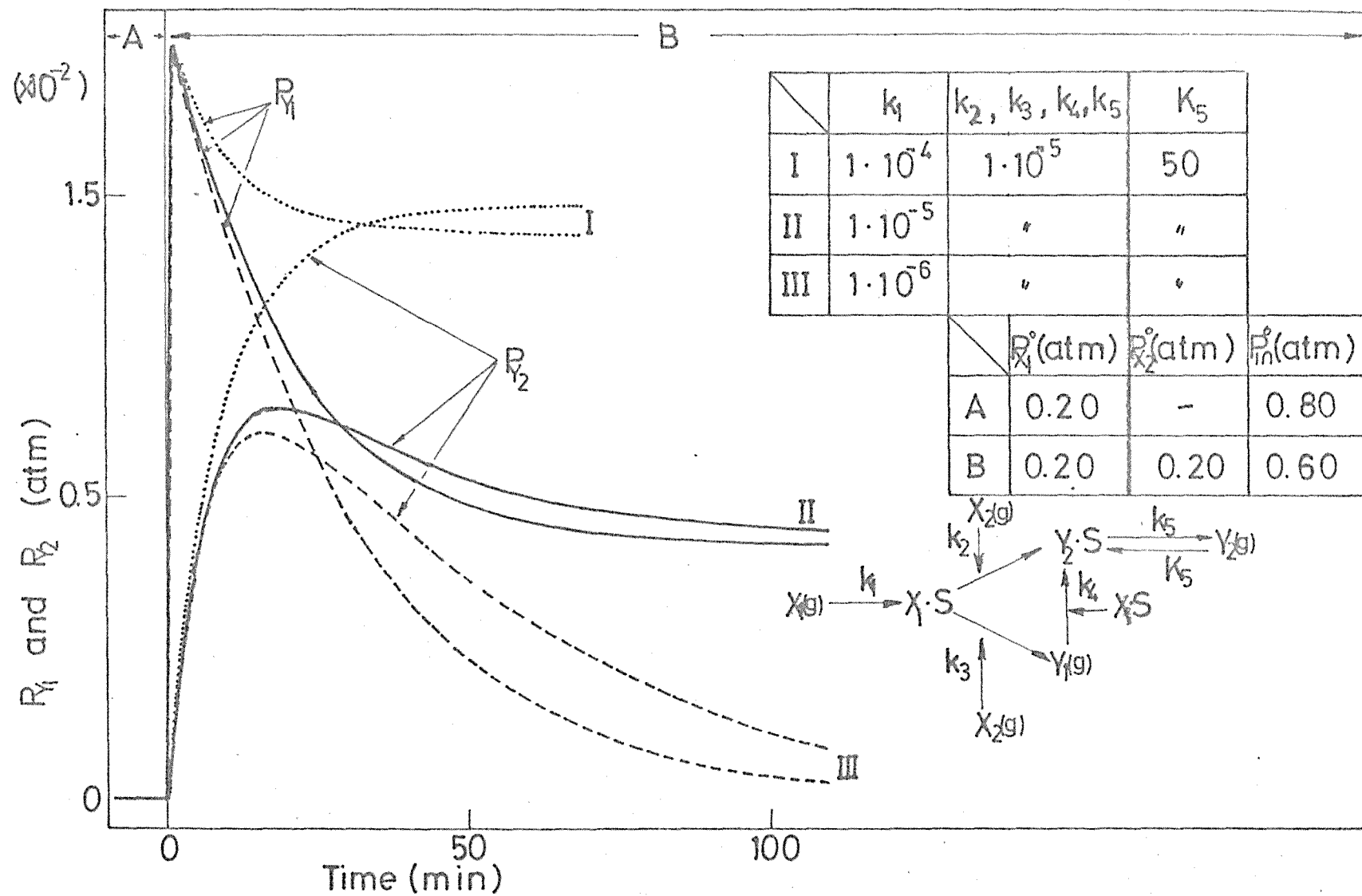


Fig.2-18.  $X_2$  (inc.,0) - Y response.

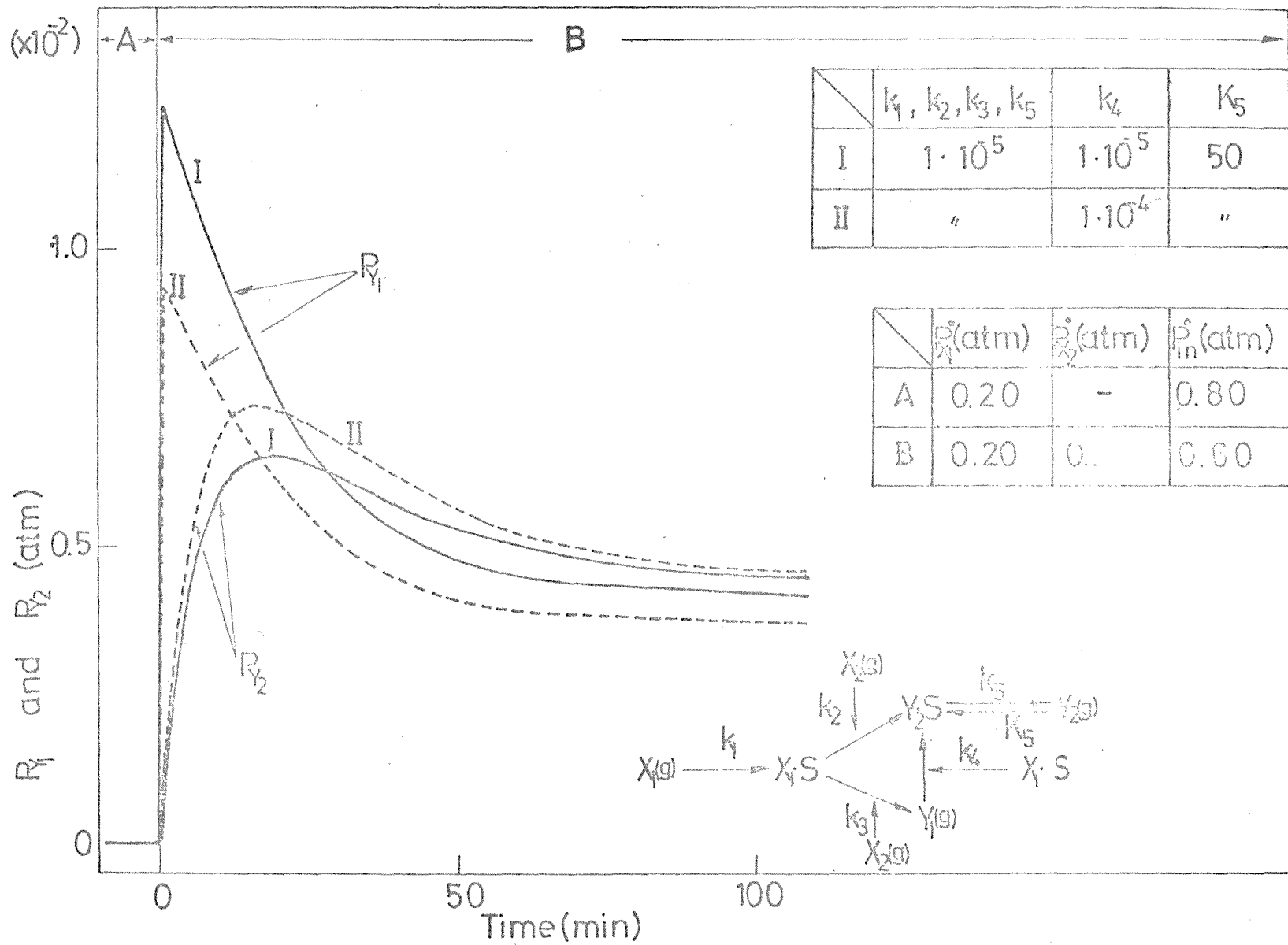


Fig.2-19.  $X_2$  (inc.,0) - Y response.

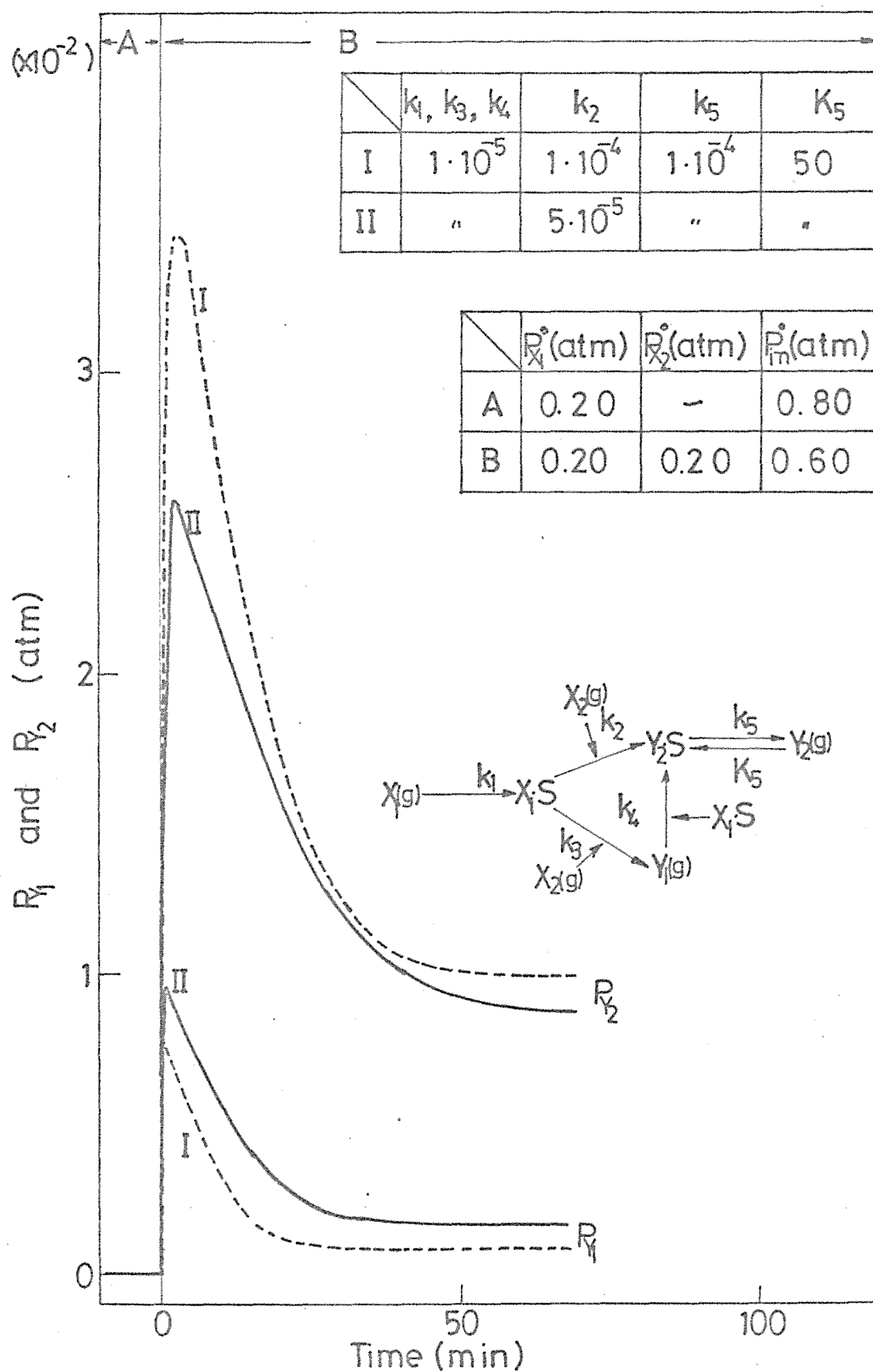


Fig.2-20.  $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y response.

## (1) 吸着の有無

非吸着性の二種類的气体を用い、両者の間の step 応答を行えば反応器内の滞留時間だけ遅れて入口で与えたと同じ波形が出口でも得られるであろう。全く同様に、反応ガスの中の注目成分が触媒表面に吸着するかどうかは、その成分の過渡応答曲線が遅れを示すかどうかによって判断出来る。

例えば Fig. 2-2 に示した曲線Ⅲ及び Fig. 2-8 に示した X-Y 応答曲線のように瞬時に応答すれば、注目成分が吸着しないか吸着してもその量は無視出来る程度に少ないことを示している。

もしその応答が明らかに遅れを示せばその成分は吸着していることになる。例えばモデル反応器において Fig. 2-9 に示した  $X_2(\text{dec.})$ -Y 応答は明らかに遅れを示しており、これは反応中に吸着していた Y が脱離してきたことに起因している。

## (2) 吸着中間体の量

上で過渡応答曲線が遅れを示せばその注目成分が吸着していることを示すと述べたが、その吸着量は応答曲線の図上積分から簡単に求めることが出来る。今、モデル反応器において表面反応及び生成物の脱離が遅い場合の  $X_2$ -Y 応答曲線を例にとって説明する。ここで Fig. 2-9 に示した曲線Ⅲを模式化して Fig. 2-21 に描いたとき、 $X_2(\text{inc.})$ -Y 応答曲線の図上積分（図中に斜線で示した）から Y の吸着量が、 $X_2(\text{dec.})$ -Y 応答曲線の図上積分から Y の脱離量がそれぞれ求められる。今、Fig. 2-9 に示したすべての  $X_2$ -Y 応答曲線の図上積分から求めた Y の吸着 (○印) 及び脱離 (□印) 量と計算機 simulation から計算さ

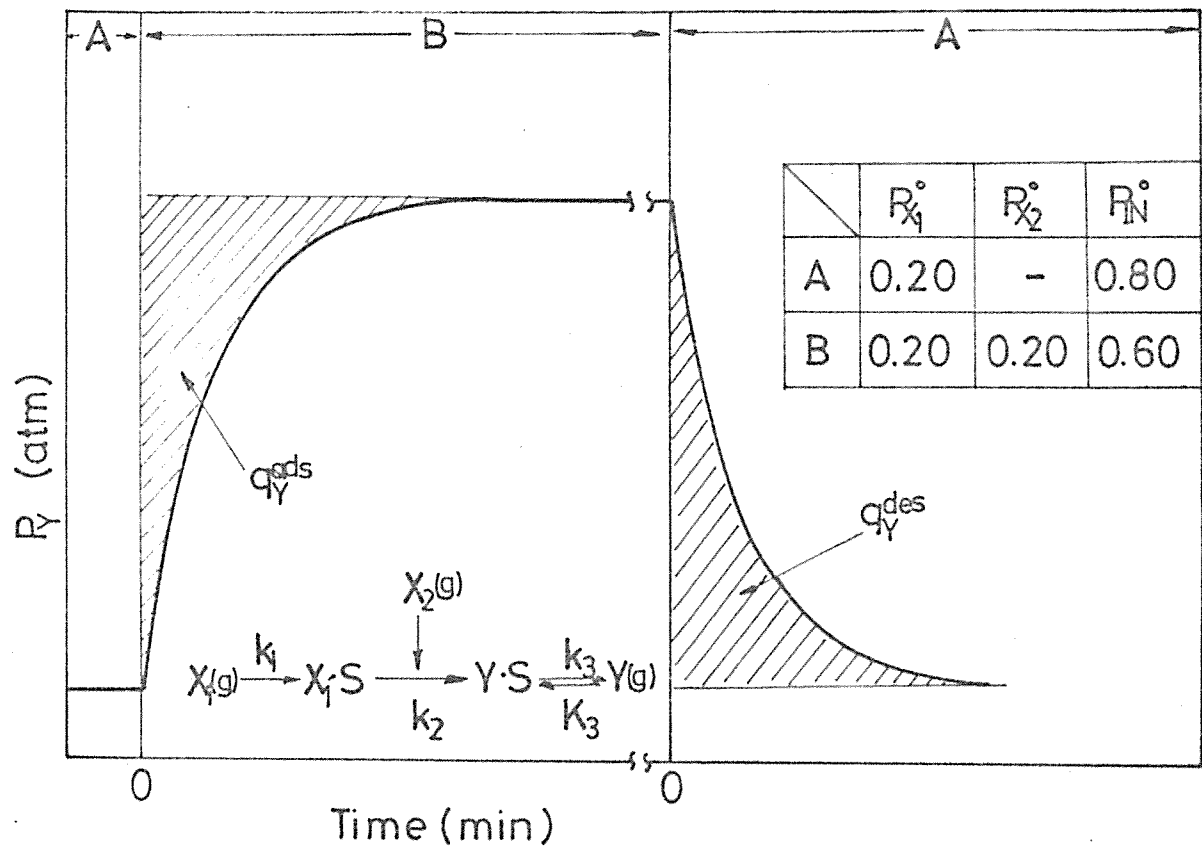


Fig.2-21. Diagram illustrating the calculation of the amount of adsorbed species.

れたその吸着量とをそれぞれ日に換算して求め兩者 plot すると, Fig. 2-22 に示したように傾き 45 度の直線にほぼ一致した。僅かのずれは図上積分の際入る誤差と考えられる。この結果は実際の実験曲線においてもこの図上積分法で大きな誤差なく吸着量が求まることを示している。

次にモデル反応 1 の場合について考えてみる。例えば, Fig. 2-2 曲線 I' の  $X(\text{dec.}, 0)$ -Y 応答は Fig. 2-9 の  $X_2(\text{dec.}, 0)$ -Y 応答と似ているが, 兩者の応答曲線の図上積分により求めた量の中味は全く異なる。即ち Fig. 2-9 の応答曲線の場合ではその積分値は Y の吸着量に相当するが, Fig. 2-2 曲線 I' では Y・S だけでなく吸着種 X・S 及び  $I_{nS}$  の吸着量の総和に相当する。何故なら後者の場合その二つの吸着種は最終的に Y として脱離してくるからである。但しこのとき X・S は気相 X としても脱離するので, その量は  $X(\text{dec.}, 0)$ -X 応答を別個に追跡し, その応答曲線の図上積分から求めれば良い。

次にモデル反応 2 のような場合の応答曲線から吸着量を求める方法について考える。ここで  $Y_1$  のみが吸着するとする。Fig. 2-5 に示した  $X(\text{lin.}, 0)$ - $Y_2$  応答は先にも述べたように X の反応速度そのものの応答に対応するのでその曲線の定常値までの図上積分から反応した X の量  $q_{X1}^{\text{prod}}$  が求まる。次に同様に  $X(\text{lin.}, 0)$ -Y 応答曲線の図上積分からは反応で生成した  $Y_1$  のうち気相に脱離した  $Y_1$  の量  $q_{Y1}^{\text{des}}$  が求まる。この兩者の差が新しい定常状態における  $Y_1$  の吸着量 ( $q_{Y1}^{\text{ads}}$ ) に相当するが, これを模式的に描いたのが Fig. 2-23 である。



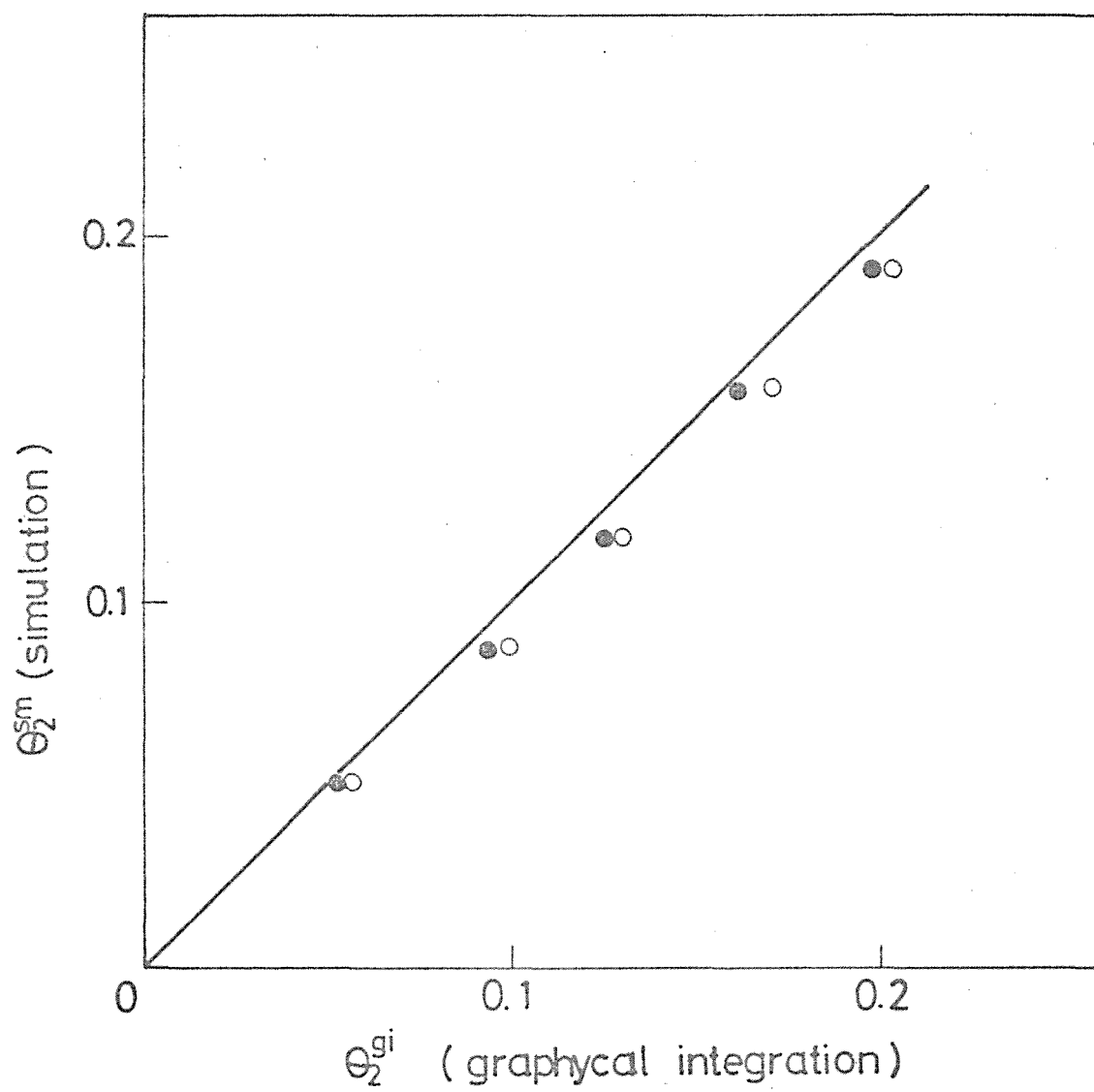


Fig.2-22. Plot of  $\Theta_2^{sm}$  vs.  $\Theta_2^{gi}$ .

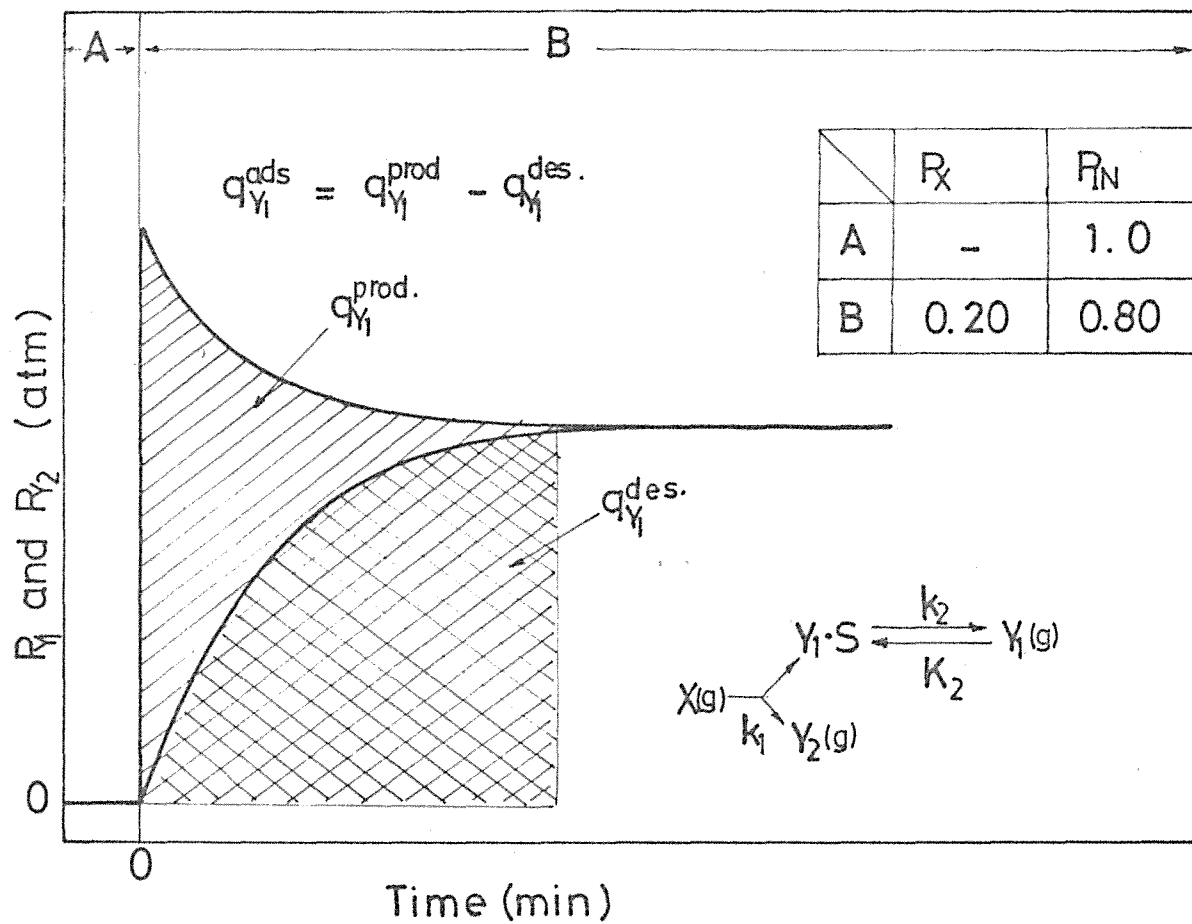


Fig.2-23. Diagram illustrating the calculation of the amount of adsorbed species.

### (3) 吸着種の脱離速度

注目成分の脱離曲線がその吸着種だけの脱離を示しているとき，その曲線の図上解析からその吸着種のおおよその脱離速度定数の値を求めることが出来る。ここで例としてモデル反応を用いて説明する。今，Fig. 2-9 に示した  $X_2(dec, 0)$ -Y 応答曲線を模式的に Fig. 2-24 のように描いたとき，図中の任意の経過時間  $t$  における Y の吸着量  $q_t$  は斜線の部分の図上積分から，その時の Y の脱離速度  $r_d$  は気相 Y の濃度から求めることが出来る。この操作を Fig. 2-9 曲線 I の  $X(dec, 0)$ -Y 応答曲線に対し行ない得られた  $q_t$  と  $r_d$  を plot すると Fig. 2-25 のような直線が得られた。

一方このときの Y の脱離速度  $r_d$  は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} r_d &= k_3^{g.a.} \theta_2 - \frac{1}{2} k_3 \theta_r P_Y \\ &= k_3^{g.a.} \theta_2 \left( 1 - \frac{1}{2} K_3 \frac{\theta_r}{\theta_2} P_Y \right) \end{aligned} \quad (2-65)$$

但し  $\theta_r = 1 - \theta_1 - \theta_2$ ， $\theta_1$ ， $\theta_2$  はそれぞれ X.S，Y.S の表面被覆率である。ここで設定条件から（表面のほとんどは X.S で被覆されている，したがって  $\theta_1 \approx 1$ ） $\theta_r \approx 0$  なので (2-65) 式は次のように簡単になる。

$$r_d \approx k_3^{g.a.} \theta_2 \quad (2-66)$$

Fig. 2-25 の直線の勾配から  $k_3^{g.a.}$  はおおよそ次のように決定した。

$$k_3^{g.a.} = 0.91 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min.}$$

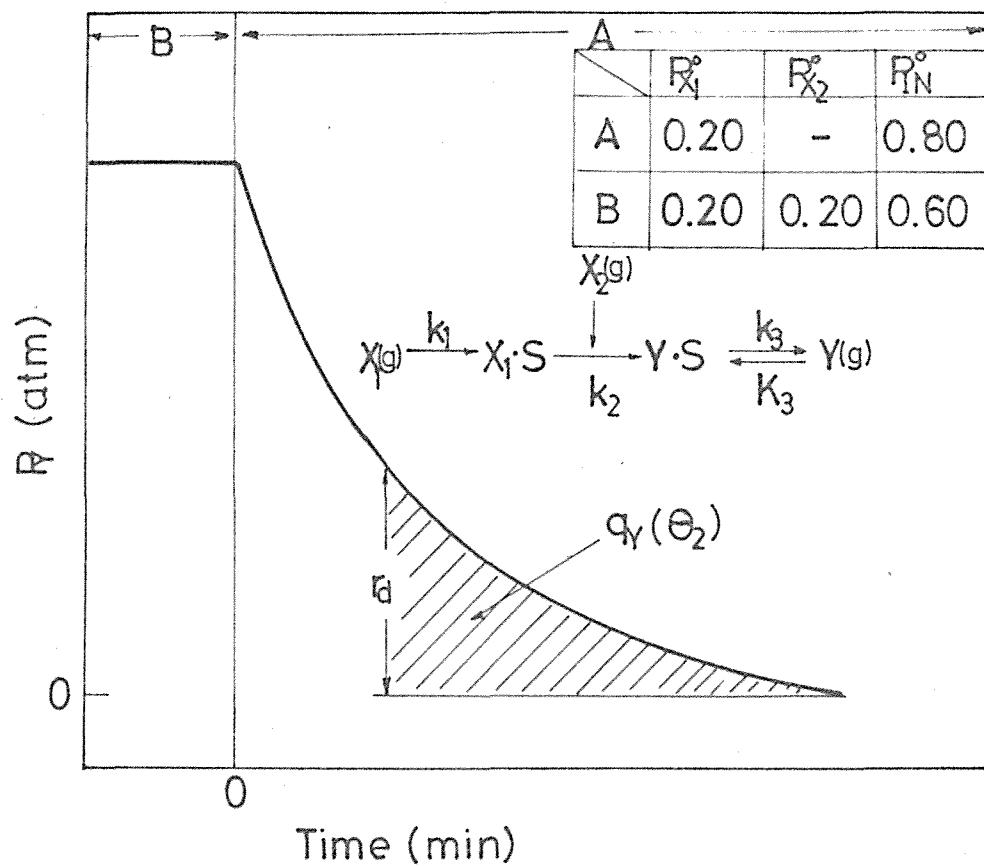


Fig.2-24. Diagram illustrating the relation between  $r_d$  and  $q_Y$ .

$$\begin{aligned}
 r_d &= k_3 \Theta_2 - \frac{1}{2} k_3 P \Theta_r \\
 &= k_3 \Theta_2 \left( 1 - \frac{\Theta_r}{2 k_3 \Theta_2} k_3 P \right) \\
 &\doteq k_3 \Theta_2
 \end{aligned}$$

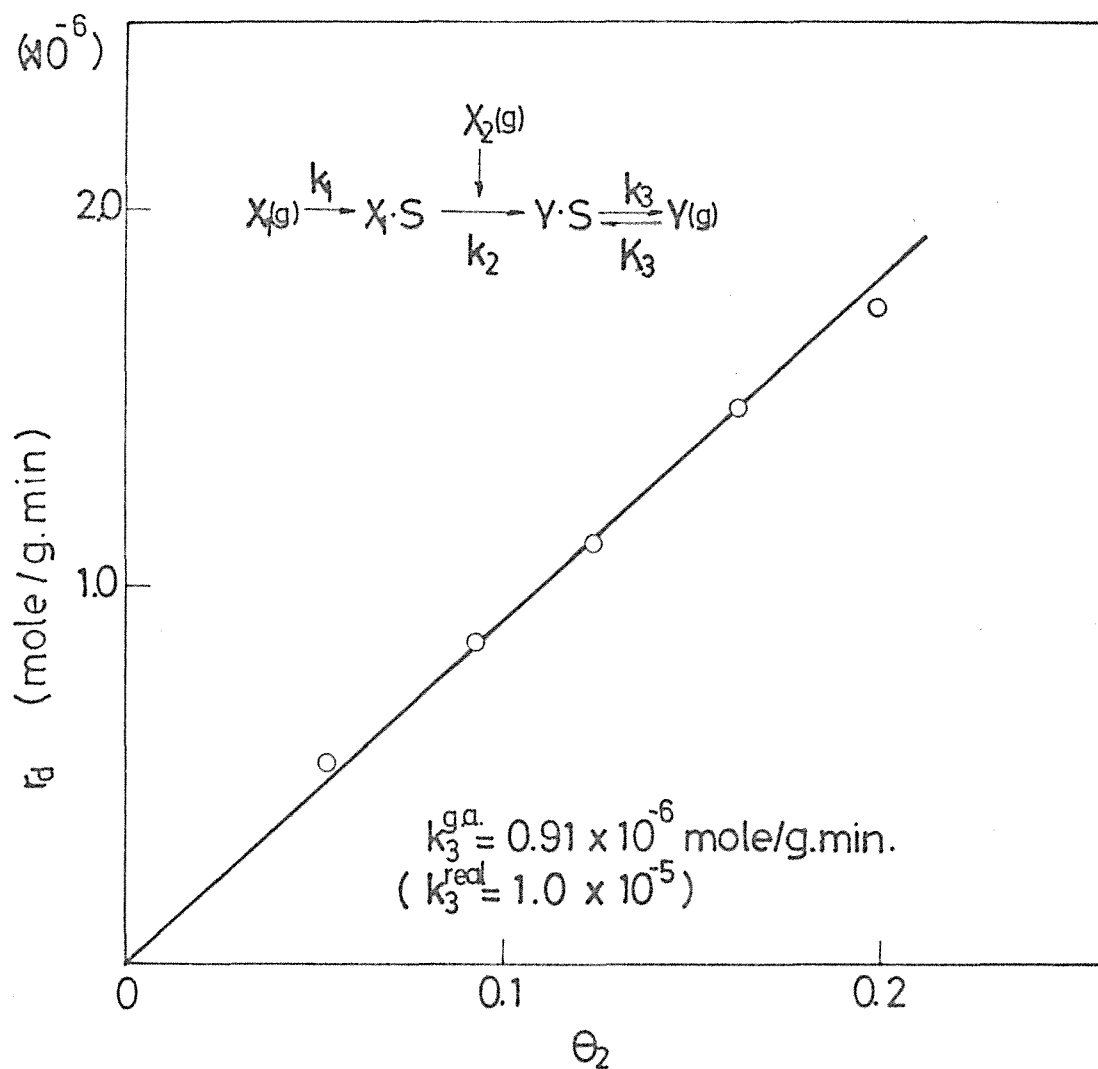


Fig.2-25. Plot of  $r_d$  vs.  $\theta_2$  .

この値と  $X_2(\text{dec}, 0)$ - $Y$  応答の simulation のときはじめに設定した  $k_3 = 1 \times 10^{-5} \text{ mole/g.min}$  と比較すると良い一致を示している。図上解析から求めた値が少し小さく求まったのは逆反応を無視したことによる。

#### (4) 表面反応速度及び吸着速度

反応生成物が触媒表面に吸着しないか、吸着しても無視出来る程度の時、その成分の応答曲線は反応速度そのものの応答曲線に相当する。このことを利用すると表面反応速度定数が容易に求まる。例えば、モデル反応 2. において Fig. 2-5 に示した  $X(\text{inc}, 0)$ - $Y_2$  応答の場合  $Y_2$  は触媒表面に吸着しないので、この応答曲線の  $t=0$  への外挿値は触媒表面が吸着  $Y_1$  で全く被覆されていないときの反応速度に相当する。したがって、このときの反応速度は (2-32) 式より次のように与えられる。

$$r = k_1 P_x \theta_v \quad (2-67)$$

但し  $\theta_v = 1 - \theta$ ,  $\theta$ :  $Y_1$  の表面被覆率を示す。ここで  $\theta_v = 1$  であり、 $r$  は  $t=0$  への外挿値より  $9.8 \times 10^{-7} \text{ mole/g.min}$  と求まり、反応条件より  $P_x = 0.2$  をそれぞれ (2-65) 式へ代入して求めると

$$k_1 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ mole/g.min.atm}$$

となり最初に応答曲線の計算の際、与えた  $k_1 = 5.0 \times 10^{-6}$  と良い一致を示した。したがってこの手順に従えば、場合によっては未知の反応についても表面反応速度定数が簡単に求められる。

一方モデル反応 1 における Fig. 2-2 曲線 IV に示した吸着律速の場合、応答曲線の  $t=0$  への外挿によって吸着速度定数が求められる。

## スー4. オス章の要旨と結論

微分反応器であるという条件を用いて、過渡応答を表す非線形微分方程式を単純化し parameter の最適化計算に適用可能な数学モデルを提出した。これを6つの典型的なモデル反応の解析に適用しそれぞれの反応機構に基づいて Reactant-Product 応答曲線を Digital 計算機を用い simulate した。

得られた Reactant-Product 応答曲線を比較検討することにより、応答曲線の形態は反応機構の違いによって Figs 26 に模式的に図示したようにちっの型に分類出来ることを示した。即ち、

[1] 瞬時定常を示す場合。

このとき表面吸着種の量が少なく吸着又は反応律速である。

[2] Over-shoot 型の反応を示す場合。

このとき表面活性点又は活性吸着種の再生速度が充分速くない。

[3] 単純増加及び単純減少応答を示す場合。

これは表面活性点の再生速度は速く、表面反応及び、反応生成物の脱離が遅いことを示す。

[4] 誘導期のある S 字型の応答を示す場合。

これは表面吸着種の関与する素過程の数が多いいことを示す。

[5] 応答曲線が上のいづれかスつの和で表わされる場合。

このときスつの反応経路で反応が進行している。

これらの結果から応答曲線の形態から反応の構造が凡そ推定出来ると結論した。

更に上で得られた応答曲線を用いて、その図上解析から直

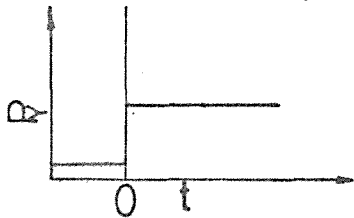
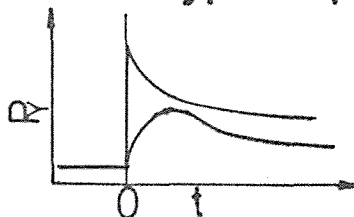
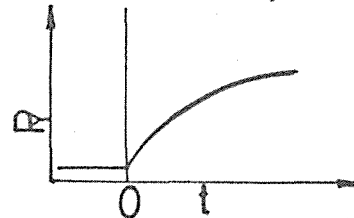
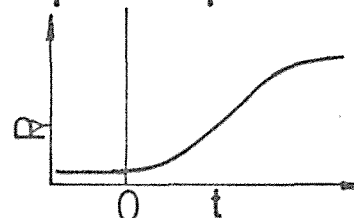
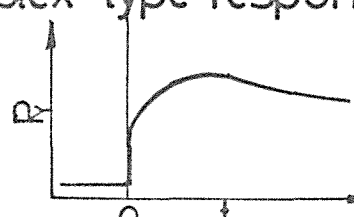
Types of $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y response	Rate controlling steps
(1) Instantaneous response 	(a) surface reaction. (b) adsorption of reactant.
(2) Over shoot type response 	(a) regeneration of active site. (b) (a) and desorption of product.
(3) Monotonous response 	(a) desorption of product. (b) (a) and surface reaction. (c) (a) and adsorption of reactant.
(4) S-shape response 	(a) production of some reaction intermediates
(5) Complex type response 	(a) progress of some reaction passes.

Fig.2-26. Types of  $X_2(\text{inc.}, 0)$ -Y response for the reaction, such as  $X_1 + X_2 \rightarrow Y$  and  $X \rightarrow Y$ .



接得られる情報についても検討した。その結果にもとづき、注目成分の吸着の有無、その吸着量、表面反応速度、吸着種の脱離速度等に関する情報が得られることを示した。

## References

- 2-1) Acrivos,A., I.E.C., Design and Process Development, 48, 703(1956)
- 2-2) Kittrell,J.R., Mezaki,R., and Watson,C.C., I.E.C., 57, 18(1965)
- 2-3) Ball,W.E., and Groenweghe,L.C.D., I.E.C.Fundamentals 5, 181(1966)
- 2-4) Himmelblau,D.M., "Process Analysis by Statistical Methods", John Wiley, New York, (1970)
- 2-5) Wilde,D.J., and Beightler,C.S., "Foundations of Optimization", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1967)
- 2-6) Marquardt,D.W., J.Soc.Ind.Appld.Math., 11, 431(1963)
- 2-7) Milne,W.E., "Numerical Solution of Differential Equations", Wiley, New York, (1953)
- 2-8) Dent,A.L., and Kokes,R.J., JACS 92, 6709(1970)
- 2-9) Rogers,G.B., Lih,M.M., and Hougen,O.A., AIChE J., 12, 369(1966)
- 2-10) Kolboe,S., IEC Fundamentals 6, 169(1967)
- 2-11) Naito,S., Shimizu,H., Hagiwara,E., Onishi,T., and Tamaru,K., Trans,Faraday Soc., 67, 1519(1971)
- 2-12) Kobayashi,M., and Kobayashi,H., Shokubai, 16, 8(1974)

## 第 2 部

過渡応答法の表面酸素を含む反応への適用

## 第1章 緒言

第1部で述べた濃度ジャンプによる過渡応答法を初めに適用する反応系としてどんな触媒を用い、どんな反応を選ぶが重要な問題であるが、この方法の実用面への展開を考えると実用触媒として最も広く用いられている金属酸化物を用いた反応を選ぶのは妥当な考えであろう。

金属酸化物を用いた反応は非常に多く知られているが、それらすべての反応にその表面の吸着酸素あるいは格子酸素が何らかの形で関与していることは周知の事実である<sup>1-3,14</sup>。そこでこの第2部では反応素過程にその吸着酸素種を含むいくつかの簡単な反応系をとりあげ、過渡応答法を適用することによって、それらの反応機構を検討した。

第2章では第2部で用いた実験手法のすべてについて詳細に記述した。

第3章では過渡応答法を最初に適用する最も簡単な反応系として  $MnO_2$  上での  $N_2O$  分解反応をとりあげ、応答曲線の図上解析及びその計算機 simulation によって最も妥当な反応機構を提出した。

次に第4,5,6章では、最も簡単な酸化反応系としてそれぞれ半導体特性の全く異なった3つの触媒  $MnO_2$  (n型半導体),  $Pb_3O_4$  (insulator),  $Cr_2O_3$  (P型半導体) 上での  $CO$  酸化反応をとりあげ、同じ反応でも触媒が違ったときその反応機構がどう変化するかを検討した。

第4章では、はじめに一般的に  $CO$  酸化反応に関与している表面酸素種がどんな性質をもっているのか知るための1つの方法として、酸化力分布<sup>1-14,1-16</sup>の測定を提案しその測定

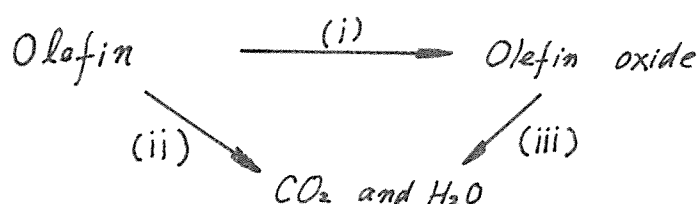
法の確立を行なった。更にこの方法を用いて低温域における  $\text{MnO}_2$  による  $\text{CO}$  酸化に関与する吸着酸素種の性質を検討すると共に、触媒の電導度測定を併用した過渡応答法を適用することによりその反応機構を調べた。

第5章では  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  を用い  $\text{CO}$  酸化反応下の酸素の酸化力分布曲線及び濃度ジャンプによる過渡応答曲線の解析からその反応機構を検討した。

第6章では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  触媒上での  $\text{CO}$  酸化反応の機構について検討した。

はじめに表面酸素種の性質を酸化力分布及び触媒の電導度の測定によって明らかにし、更に種々の酸化状態にある表面での反応物の吸着挙動をそれぞれ調べ、それらの結果を基に最も妥当な反応機構を提出した。

第7, 8章では過渡応答法を更に複雑な反応系である複合反応に適用した。ここでは複合反応の中でも最も簡単な  $\text{Ag}$  触媒上での  $\text{C}_2\text{H}_4$  及び  $\text{C}_3\text{H}_6$  酸化反応をとりあげた。これらの反応モデルはこれまでの研究報告から大略次のように示すことが出来る<sup>1-5, 1-6)</sup>。



第7章では  $\text{Ag}$  触媒上での  $\text{C}_2\text{H}_4$  酸化反応において主として反応(i), (ii)の反応機構について、特に反応(ii)に関与する反応中間体の存在とその性質について詳細に検討した。

第8章では  $\text{Ag}$  触媒上での  $\text{C}_3\text{H}_6$  酸化反応に第7章で用いた過渡応答の手順をそのまま適用し反応(i), (ii)の過程がどのよう

な機構で起っているか及びそのとき関与する反応中間体の構造やその性質について調べた。

第9章では本研究の結論と総括を行なった。

## References

- 1-1) Winter, E.R.S., J.Chem.Soc., A1968, 2889 (1968)
- 1-2) Keulks, G.W., J.Catal., 19, 232 (1970)
- 1-3) Tarama, K., Teranishi, S., Yoshida, S., and Tamura, N.  
Proc.Intern.Congr.Catal. 3rd Amsterdam, 1964, p.282,  
North-Holland Pub.Co. (1965)
- 1-4) Kera, Y., and Hirota, K., J.Phys.Chem., 73, 3973 (1969)
- 1-5) Margolis, L.Ya., Adv.Catal., 14, 429 (1963)
- 1-6) Voge, H.H., and Adams, C.R., Adv.Cata., 15, 151 (1964)

## 第2章 実験方法

### 2-1. 実験装置及び操作

濃度ジャンプによる過渡応答のための実験装置は Fig. 2-1 に示した<sup>2,1)</sup>。通常の流通系反応装置と大差はないが、正しい濃度ジャンプを与えるためのいくつかの工夫がなされている。今、3つのガス組成の異なるガス流間の step 変化の操作方法について説明する。任意の反応及び希釈ガスのボンベ X, Y, Z からの高圧ガスを調圧弁13で各々のガスについて  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  に減圧調整しニードルバルブの back pressure を一定に保つ。それぞれのニードルバルブで流量の調節されたガスをガス混合器 A, B, C に導入し組成の異なる3つの混合ガスを作成する。これらをそれぞれ通常の dry-ice-methanol trap を通し1つのガス流は反応器へ残りの2つは by pass へ導入する。このとき3つのガス流の全流量を等しくするため2つの by pass 出口にそれぞれニードルバルブを設置し、それを用いて反応器充填層10の抵抗と同じになるように、大略の調整はガスノメータも、微調整は水メータを見ながら行なう。こうして完全に3つのガス流量が合致したとき、4方コック5を用いて反応器へ流入するガス流に例えば混合ガス A から B へステップ変化を与える。定常及び非定常過程の入口及び出口ガスの分析は sampling valve 9, 又は sampling hole 7 より注射器で sampling しガスクロマトグラフに導入し分析する。引き続き反応器へ流入するガス流に、例えば混合ガス B から C へステップ変化を与える。このように3つの混合ガス流を準備しておくと、短い時間の間に3つの異なるガス組成のステップ変



Fig. 2-1. Schematic diagram of apparatus for the concentration jump method

化がひき続き出来るので便利である。

反応器は銅管又は Pyrex glass 管で、これを油浴に又は流動砂浴に浸すことにより、反応温度を全反応系について  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  以上の精度で調節することが出来る。反応温度は、ステンレス被覆の外径 1 mm のシースサーモカップル (アルミル-クロメル) を触媒層入口及び出口に直線挿入し同時に検出した。全反応系において両温度差は  $0.2^{\circ}\text{C}$  以下であり、濃度ジャンプ時の触媒層の温度変化は全く認められなかった。全ガス流量は全反応系を通じて  $80 \sim 300 \text{ ml/min}$  でありステップ変化時の流量変化は常に 5% 以下に保った。

非定常過程追跡のためのガス分析に際し試料の sampling 回数はガスクロマトグラフの分析時間に左右されるが、場合によっては沢山の注射器(この実験ではすべて 1 ml の注射器を用いた)を用意し注意、「経過時間」の sample を貯えておき、後で逐次ガスクロに導入する方法をとった。更に多成分のガスの濃度変化を同時に速く追跡するため、異なった条件にセットした 2~3 台のガスクロマトグラフを同時に用いた。

## 2-2. 触媒の電導度測定法

触媒の電導度の測定には交流法及び直流法を併用したが以下にその測定法について説明する。

### (1) 電導度測定セル

触媒の電導度測定のための反応器は電導度と同時に反応速度も測定出来るように Fig. 2-2 に示したものを用いた<sup>2-2)</sup>。

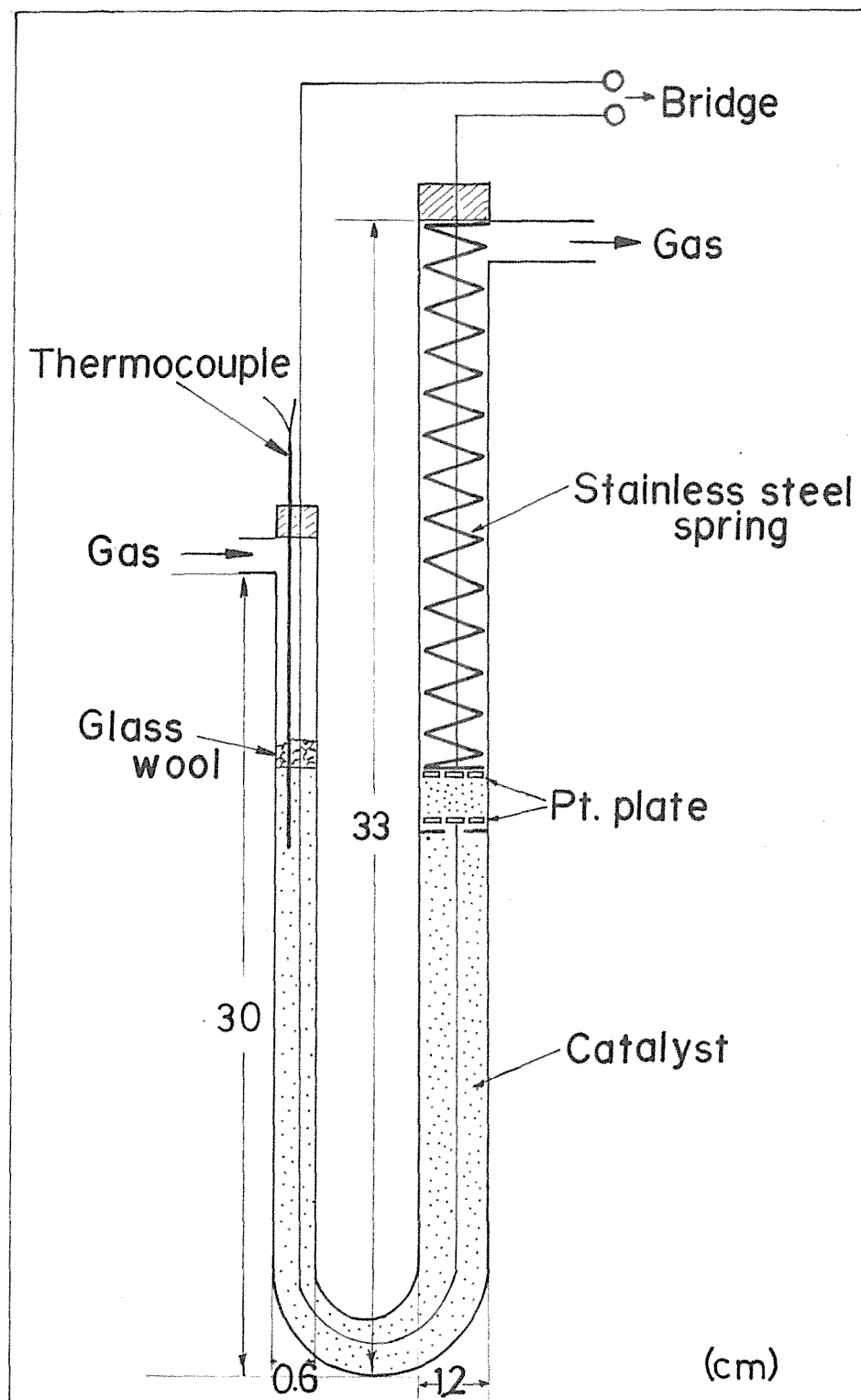


Fig.2-2. Schematic drawing of the electrical conductivity cell.

ガス通過用の直径約0.2 mm の小孔を約50個あけた厚さ0.5 mm、直径9.7 mm の2枚の白金電極板の間に0.2~0.5 g の粉末触媒をはさみ、Stainless Steel Springで強く押しつけPyrex glass製反応管にセットする。このとき電極間の距離は3~3.2 mm である。この電極板に白金線をスポット溶接しそれをシール材であるシリコンゴムを通して反応器外へ導出する。このとき電導度測定用の触媒だけでは吸着量及び反応量が少ないので、それを増やすため更に触媒を必要量だけ充填する。次に触媒層入口及び出口に直径1 mm のシーズサーモカップルをシリコンゴムを通して挿入する。反応器から導出した電導度測定用のリード線は、交流法及び直流法で交互に測定出来るようにするための切換スイッチへ接続する。この電導度測定に際し雑音を少なくするため反応器全体を金属網で包みリード線はすべてシールド線を用いた。

## (2) 交流電導度の測定法(交流法)<sup>2-3)</sup>

交流ブリッジは市販の General Radio Co. の Sinclair bridge<sup>2-4)</sup> を用いた。この bridge の測定最大抵抗は1 K $\Omega$  なので、触媒層抵抗に並列に10回転精密バリオーム(1~10 K $\Omega$ )を設置し全抵抗が1 K $\Omega$ 以下になるように調節した。更に用いた発振器の周波数は、2から100 KCまで変化させあらかじめ周波数の変化に対し抵抗値の変化しない領域を決定し、実際の測定にはその値に固定して行なった。この実験ではその値として30 KCを用いた。bridge のバランスの決定はオシロスコープを監視して行ない、電導度 $\sigma_{AC}$ は次の式に従って求めた。

$$\sigma_{AC} = \frac{1}{R_{AC}} \cdot \frac{l}{S} \quad (2-1)$$

$$R_{AC} = \frac{R_v \cdot R_{SB}}{R_v - R_{SB}} \quad (2-2)$$

ここで  $l$  : 電極間距離 (0.3 ~ 0.32 cm)  
 $R_{AC}$  : 交流法による触媒層の抵抗値  
 $R_v$  : 触媒層に並列に入れたバリオームにより設定された抵抗値  
 $R_{SB}$  : Sinclair bridge の設定抵抗値 (900  $\Omega$ )  
 $S$  : 電極面積

### (3) 直流電導度の測定法 (直流法)

直流電導度測定は次の二つの方法を用いた。その一つは Fig. 2-3 に示した直流 bridge を用いる方法であり、一つは Fig. 2-4 に示した触媒層の抵抗に直列に標準抵抗を設置し、その抵抗による電圧降下を精密  $\mu V$  メータで測定する方法である。両方法とも測定結果はほとんど同じであったので測定が簡単な Fig. 2-4 の方法を共通して用いた。このときの電導度は次式により決定した。

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{R_{DC}} \cdot \frac{l}{S} \quad (2-3)$$

$$R_{DC} = \frac{R_{st} (V_E - v)}{v} \quad (2-4)$$

ここで  $R_{DC}$  : 直流法による触媒層の抵抗値  
 $R_{st}$  : 触媒層に直列に設置した標準抵抗値

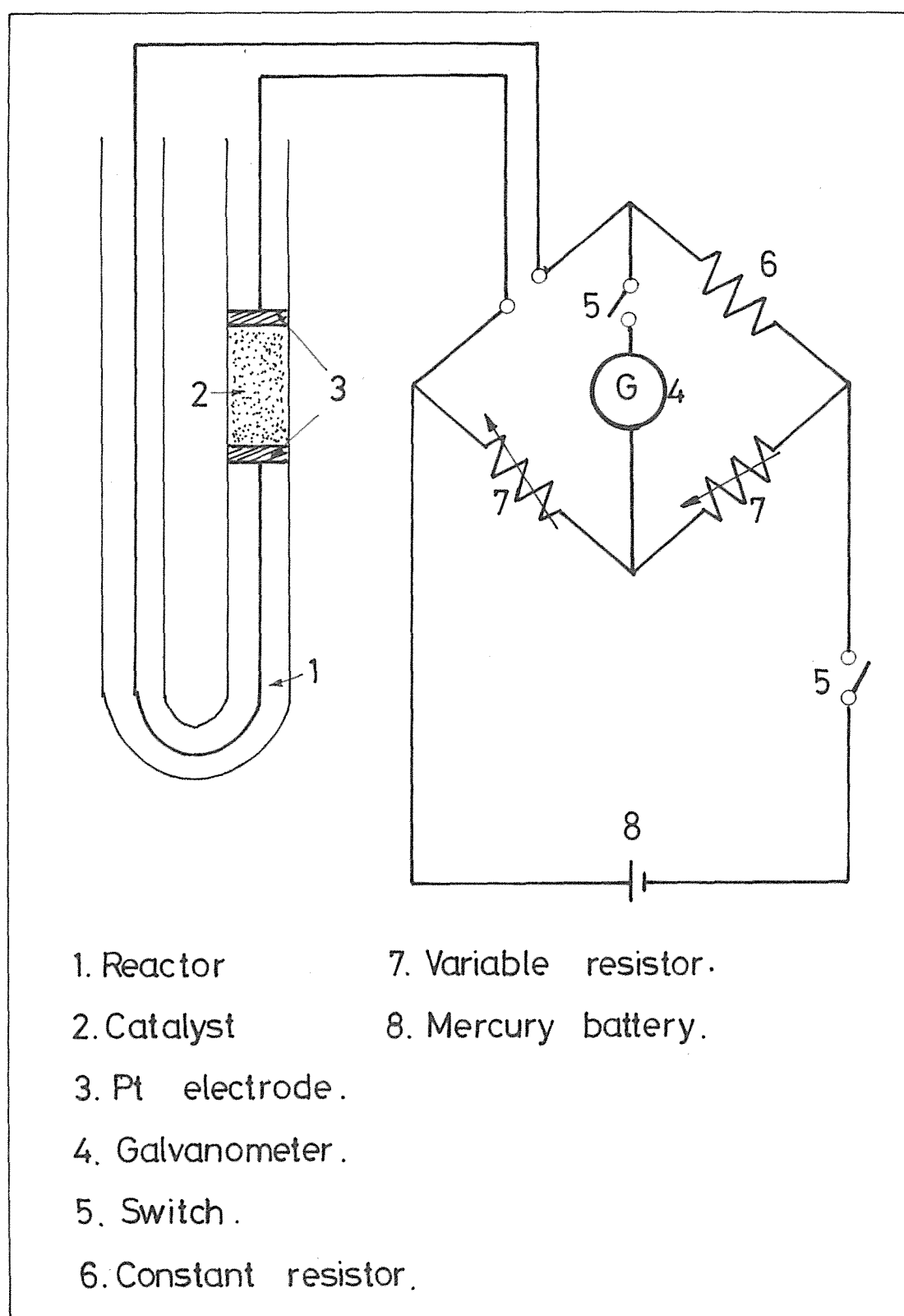
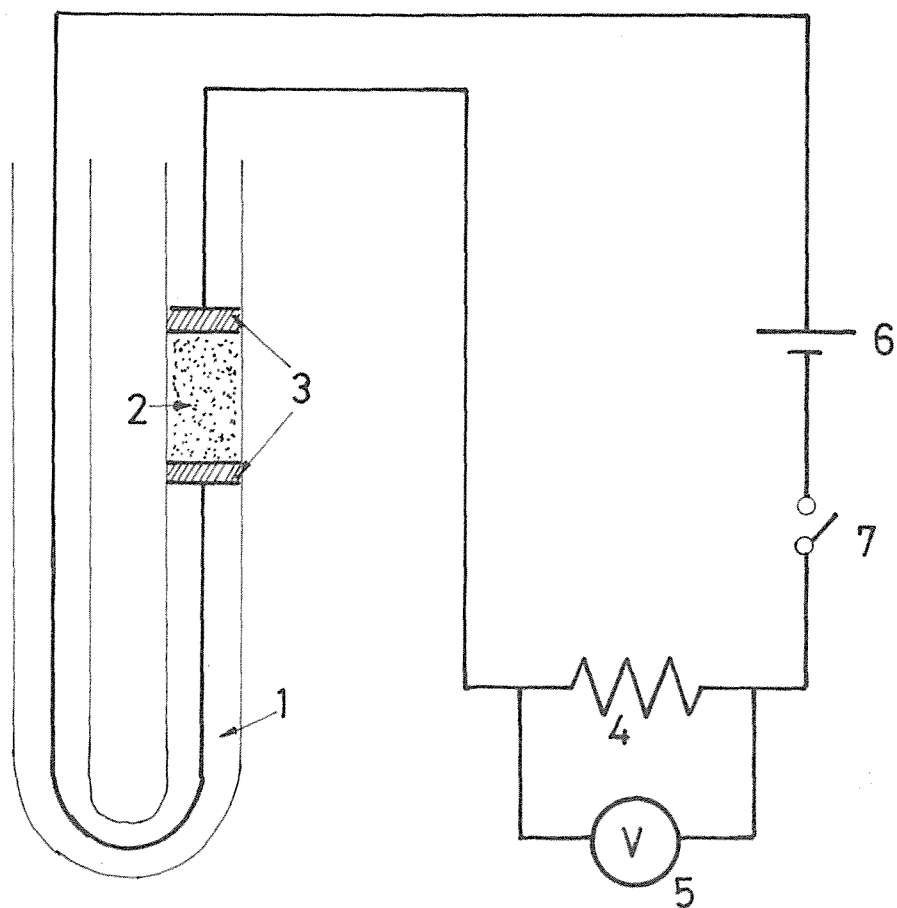


Fig.2-3. Block scheme of the DC bridge method.



1. Reactor.
2. Catalyst.
3. Pt electrode.
4. Standard resistor.
5. Micro-volt meter.
6. Mercury battery.
7. Switch.

Fig.2-4. Block scheme of the D.C.method.

$V_E$  : 水銀電池電圧 (1.3V)

$v$  :  $\mu V$  meter の読み

$\sigma_{DC}$  : 触媒層の直流電導度

#### (4) 交流法 (A.C.法) と直流法 (D.C.法) の結果の比較

A.C.法は各測定点毎に bridge の balance をみながら抵抗を決定しなければならないので速い電導度の変化を追跡するには不便である。そこで連続的に測定出来る D.C.法が使用出来れば便利である。A.C.及び D.C.法両者の測定結果の違いを調べるため、ここで例として CO 酸化反応の定常状態下にある触媒の電導度を両方法で測定し、その酸素分圧依存性を調べた結果を Fig. 25 に示した。Fig. 25 から分るように、両者の電導度の絶対値は僅か異なるが、酸素分圧に対する傾向は同じくほとんどゼロ次を示した。同様な A.C.及び D.C.法の結果の類似性が他の触媒についても観測されたことから、D.C.法を用いても大きな誤差なく触媒の電導度の傾向を知ることが出来ることが分る、たので全実験を通じてこの方法を用いた。

### 2-3. 触媒の表面酸素量測定法

#### (1). KI 法<sup>24)</sup>

pH の異なる KI 液作成のための緩衝液は KI を安定に溶解するものを選定しなければならない。ここではそれを確かめ、後 pH 9.1 以下は Sørensen<sup>25)</sup> 及び pH 10 以上は Kolthoff の緩衝液<sup>26)</sup>を用い、その調製法を Table 2-1 に示した。



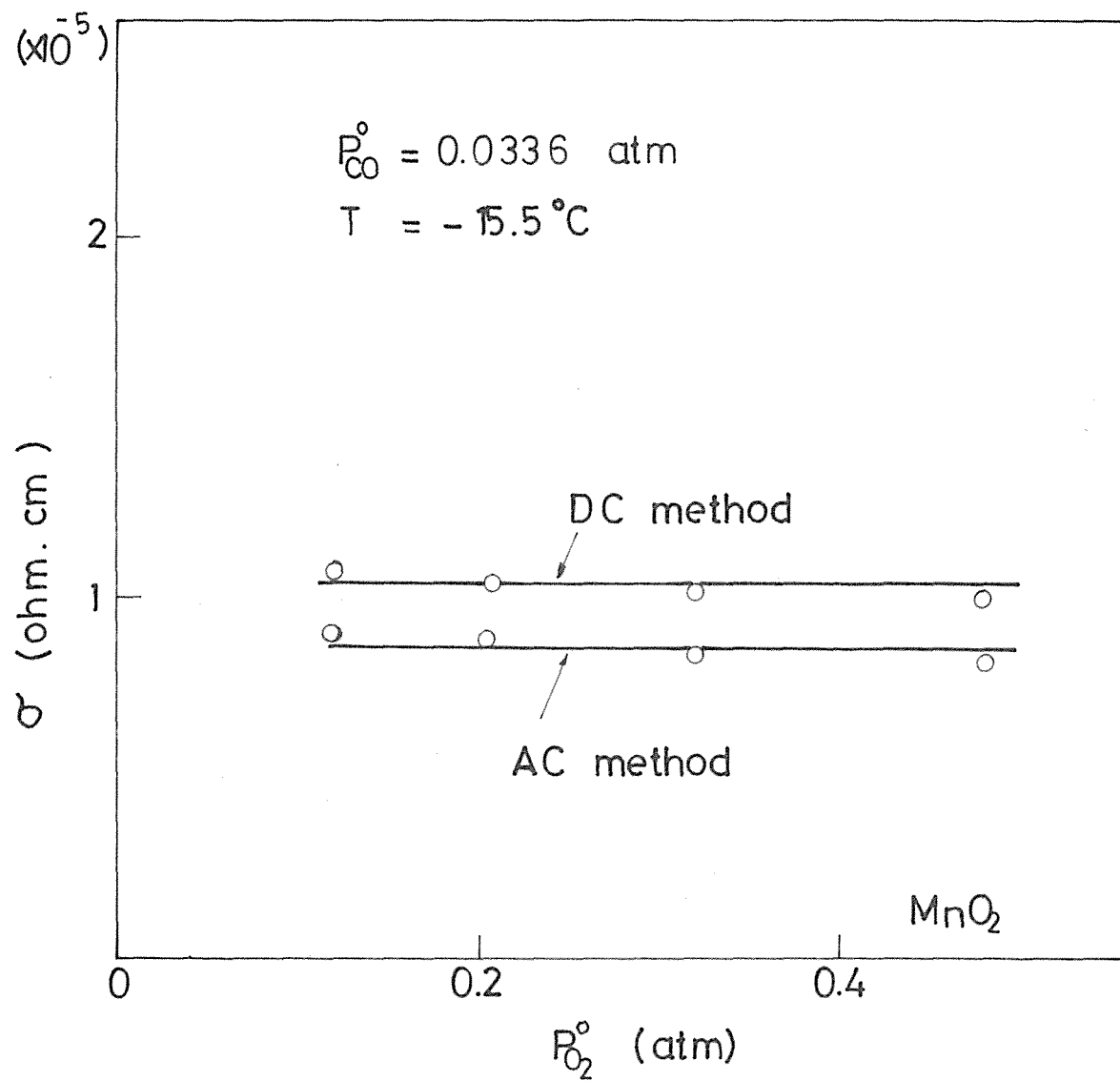


Fig.2-5. Comparison between the conductivities measured by DC and AC methods.

KI-soln. (pH)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ( ml )	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ( ml )	NaOH ( ml )	H <sub>2</sub> O ( ml )	KI ( gr )
7.10	0.2M-400		0.2M-200	400	60
8.10	0.2M-250		0.2M-250	500	60
9.10		1/15M-1000			60
10.00		1/15M-950	0.1M-50		60
10.50		1/15M-900	0.1M-100		60
11.00		0.1M-500	0.1M-80	420	60
11.50		0.1M-500	0.1M-200	300	60
12.00		0.1M-500	0.1M-400	100	60

Table2-1. Preparation of buffer solution for KI method

緩衝液に溶解させるKIの濃度は、その濃度によって表面酸素量の測定結果が変化しない領域を選定した。例えば電解 $MnO_2$ の表面酸素量を、pH7.2の緩衝液のKI濃度を変えて測定した結果、Fig.2-6に示すようにKI濃度60 g/l以上ではほとんど測定表面酸素量は一定値を示したので、この実験で用いるKI濃度は全触媒に関してその値に統一した。従ってKI液は1 lのメスフラスコを用いpHの異なる緩衝液を作成する途中でKI 60 gを溶解させ最終的に1 lとする方法で調製した。実際の使用に際してはこのように調製されたKI液に $N_2$ ガスを30分以上吹き込んで脱酸素して用いた。

KI液と触媒との接触時間はそれぞれの触媒について測定表面酸素量が接触時間に無関係に一定値を示す時間とした。例えば $Pb_3O_4$ ではFig.2-7に示すように6時間、 $Cr_2O_3$ ではFig.2-8に示すように5時間をそれぞれの接触時間と決定した。同様に $MnO_2$ の場合も3時間とした。

KI液と触媒との気液接触反応は気固接触反応後の触媒を空気に触れさせないようにするため次の手順に従って行なった。反応器としてFig.2-9に示したものを用いPyrex glass製のKI液接触のためのタンクに2本のガラス管の枚を出し、一方に触媒を充填するが、このとき触媒はガラスマールで軽く支える程度にある。触媒層上部に光が広がった細いガラス管を設置しその中に温度測定用の直径1 mmのシースサーモカップルを、導入し触媒層に挿入する。反応器のシールには挿入したガラス細管が上下出来るようにシリコンゴムを用いた。このような反応器を測定pHの数に応じて4~8個直列に接続し恒温液槽に浸し所定の気固接触反応を行なう。反応後、系内を $N_2$ 置換し $N_2$ を流しながら全反応器を恒温液槽からとり出し枚管に挿入したガラス細管で充填触媒を上から押し下部のタンクに

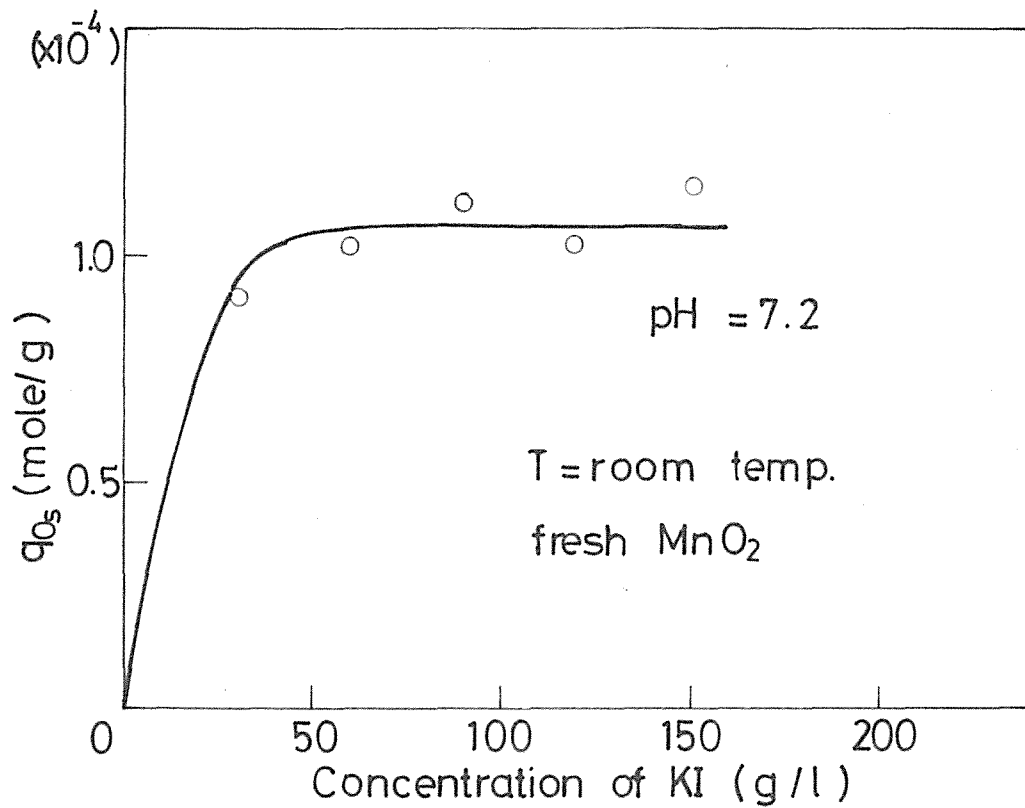


Fig.2-6. Plot of  $q_{0s}$  vs. the concentration of KI.

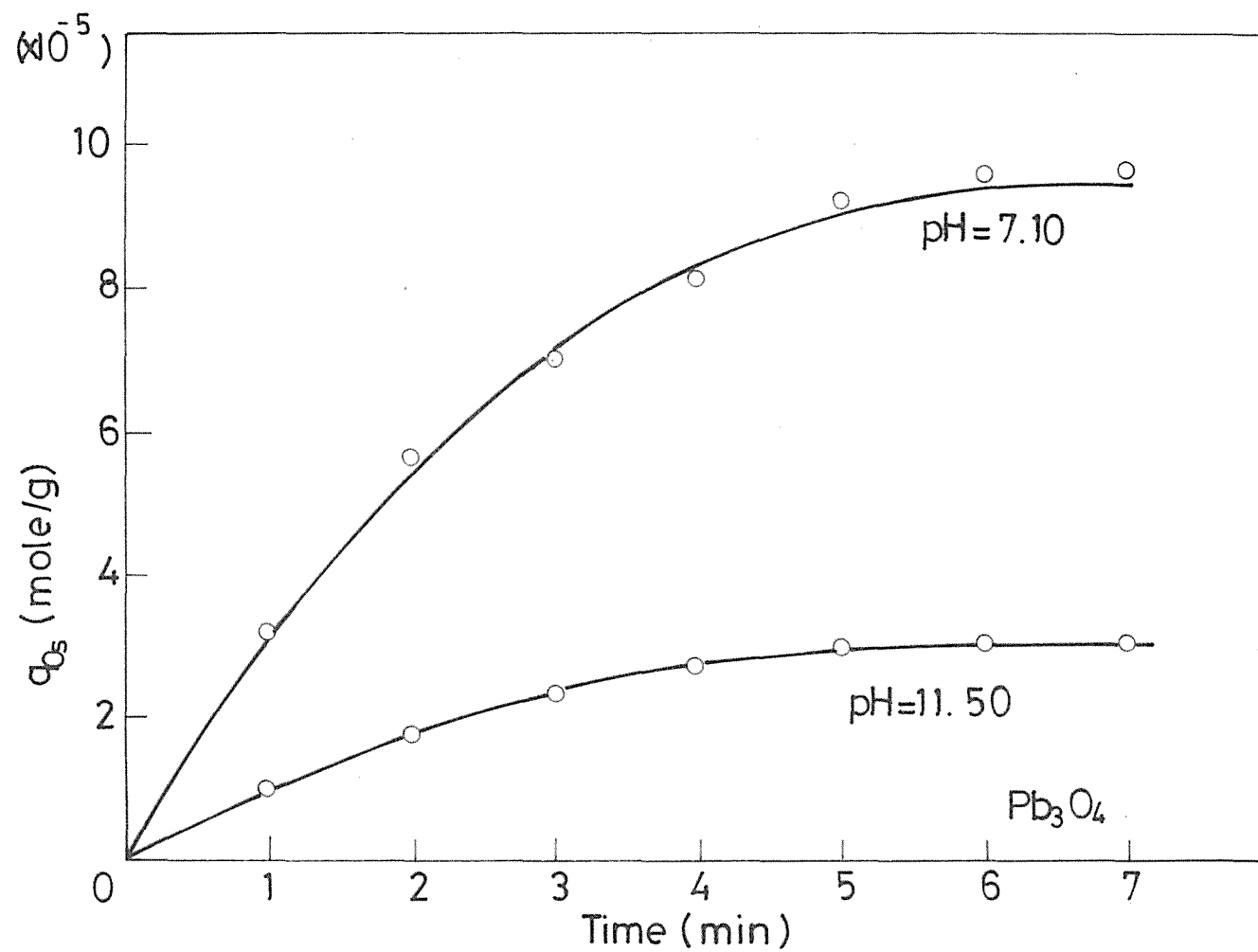


Fig.2-7. Plots of  $q_{0s}$  vs. reaction time.

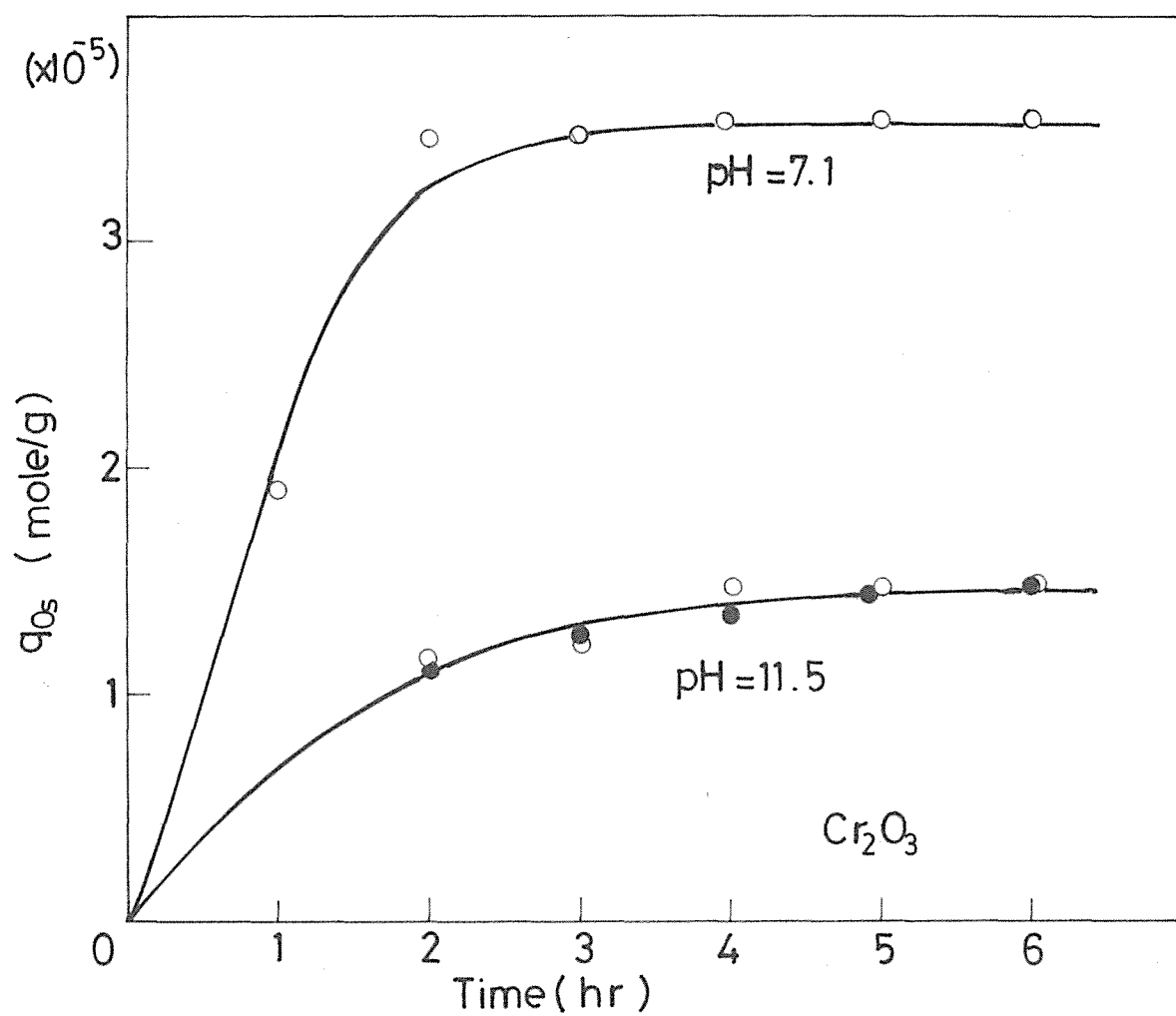


Fig.2-8. Plots of  $q_{0s}$  vs. reaction time.

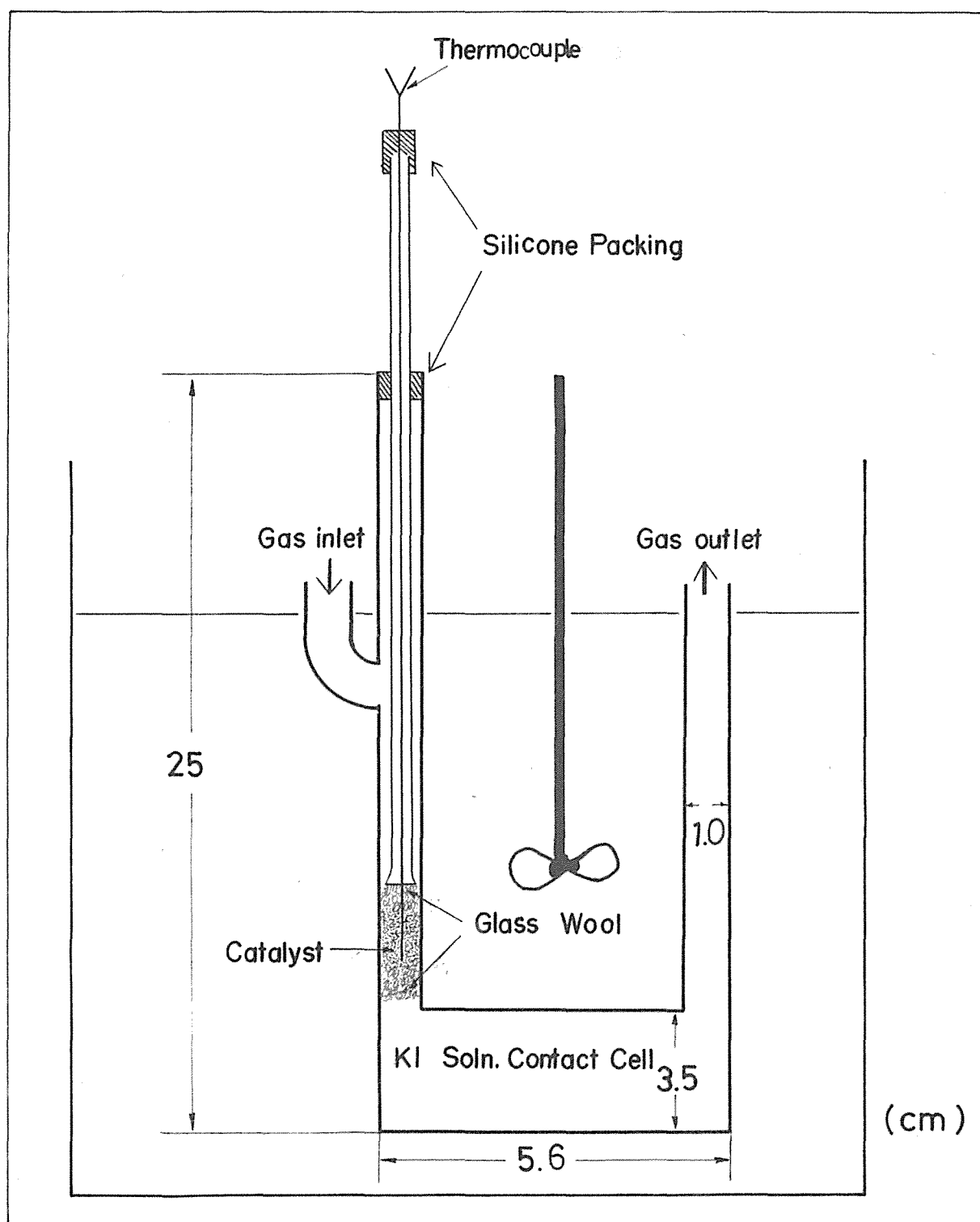


Fig.2-9. Reactor for measuring the surface oxygen species.

ガラスウールと共に落す。更にこのガラス細管の上部のシリコンゴムを通じて注射器で20 mlのKI液を注入する。同様の操作を全反応器について行ないそれぞれPHの異なるKI液を導入する。これらを振盪器で振盪させながら所定の時間KI液との接触反応を行なう。これまでのすべての操作は $N_2$ 気流中で行なう。反応後のKI液を再び長針のついた注射器でとり出しこれをfilterで濾過する。濾液5 mlに1 N-HCl 1 mlを加え触媒との反応で生成した $I_2$ をデンプンをindicatorとして $Na_2S_2O_3$  ( $1/1000 \sim 2/1000$  N)の標準液で滴定し足量する。このとき用いた緩衝液のPHは触媒と24時間接触させた後でも全く変わらないことを確かめた。

ここで述べた測定法によれば同じ気固接触反応条件における触媒について、同時にPHの異なる8ヶの、場合によってはそれ以上の表面酸素量の測定が可能で便利である。またこの反応の細孔内拡散抵抗の有無を調べるため粒径の異なる粒子についてPH 11.5で反応を行なった結果、Fig. 29に示すように測定値に全く差が認められずそれは考慮しなくて良いことが分った。更にこの結果はこのKI法の再現性がよいことをも示している。

## (2) Hydrazine 法

Hydrazine法の反応装置としてはFig. 210に示したものを用了。0.1 Nの硫酸Hydrazine ( $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ )溶液に固形NaOHを投入しPHを7.8~8.0に調整、これを貯蔵タンク1に充填する。使用前にこの溶液に $N_2$ ガスを30分以上吹き込んで充分脱酸素を行なう。



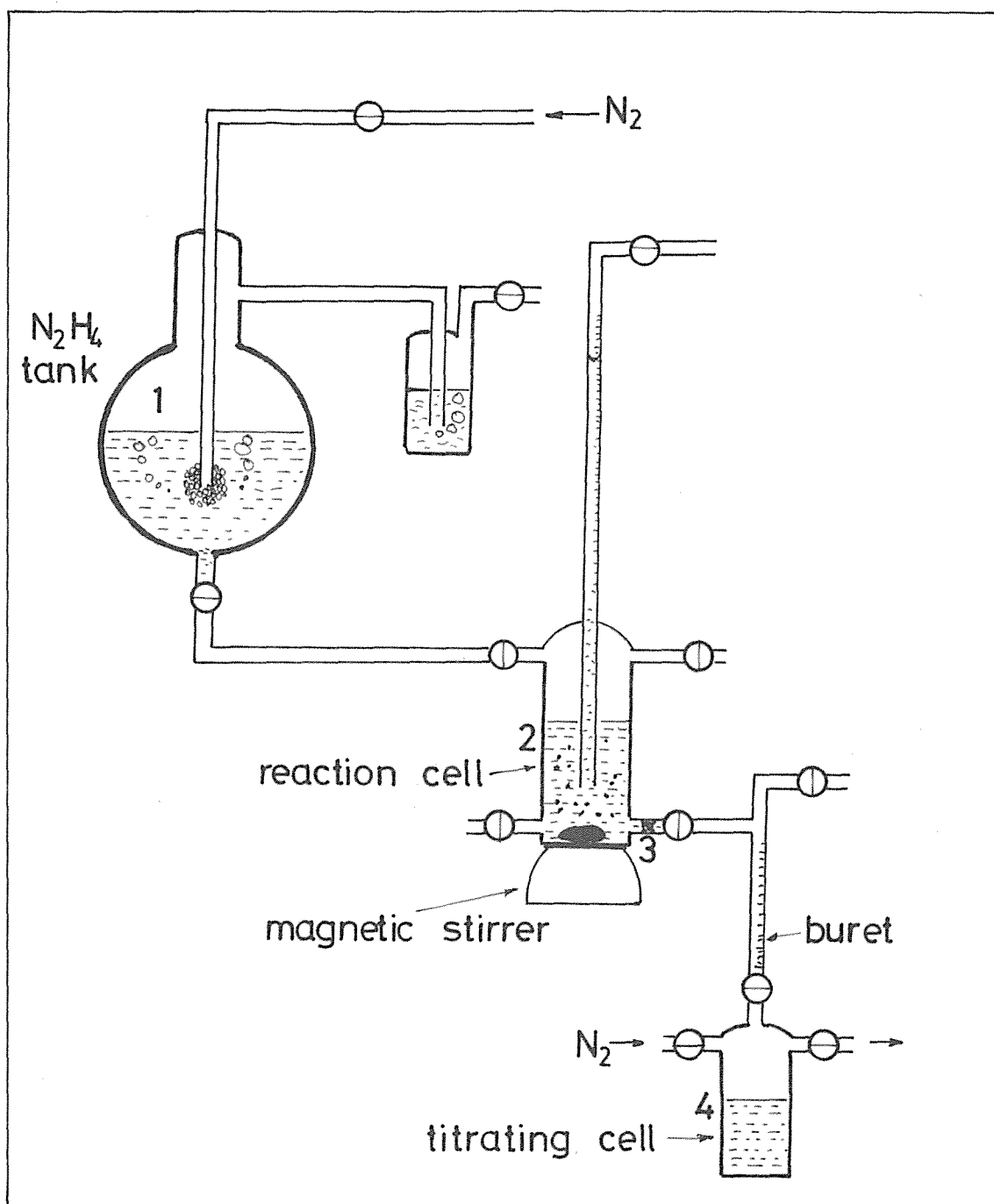


Fig.2-10. Block scheme of the hydrazine method.

気固接触反応に使用後の触媒をあらかじめ $N_2$ 置換してある反応槽内に空気に触れさせないように素早く入れ更に充分 $N_2$ 置換を行なう。次にhydrazine貯蔵タンクからhydrazine液を導入しmagnetic stirrerで攪拌しながら所定の時間触媒と接触反応を行なう。反応後の液をfilter 4で濾過し濾液25mlを滴定セル6に入れる。これに0.01 N- $H_2SO_4$ を数滴滴下しpHを7~7.5に調整し、緩衝剤として $NaHCO_3$  0.3g添加する。この液を0.02 N~0.1 Nヨード溶液で滴定し、未反応hydrazineを定量し初期濃度との差から触媒の表面酸素量を決定した。

一方反応槽内には触媒とhydrazineとの反応で生成される $N_2$ 量を圧力上昇によって測定出来るように反応槽にさしこんだガラス管に目盛をつけセットしてある。反応が進行すると共に $N_2$ が発生し反応槽内の圧力が上昇しガラス管内に液を押し上げるので簡単に反応量が決定出来る。得られた結果を滴定法の結果と比較すると良く一致するが、この実験では両方法を併用した。

hydrazine液と触媒との反応時間は、触媒に応じて反応量が接触時間に無関係に一定量を示す時間とした。その一例をFig. 2-11に示すように、 $Cr_2O_3$ では2時間、 $MnO_2$ は25分を要した。

一方この方法における表面酸素量の計算はhydrazineと表面酸素が次式に従って反応するとして行なった<sup>26)</sup>。



#### 2-4. 反応器内の濃度分布、温度分布、物質移動抵抗及びガス混合についての検討

ここでは第1部第2章の数学モデルの提出の際用いた仮定—(i) 反応器内の各成分濃度は入口から出口へ直線分布して

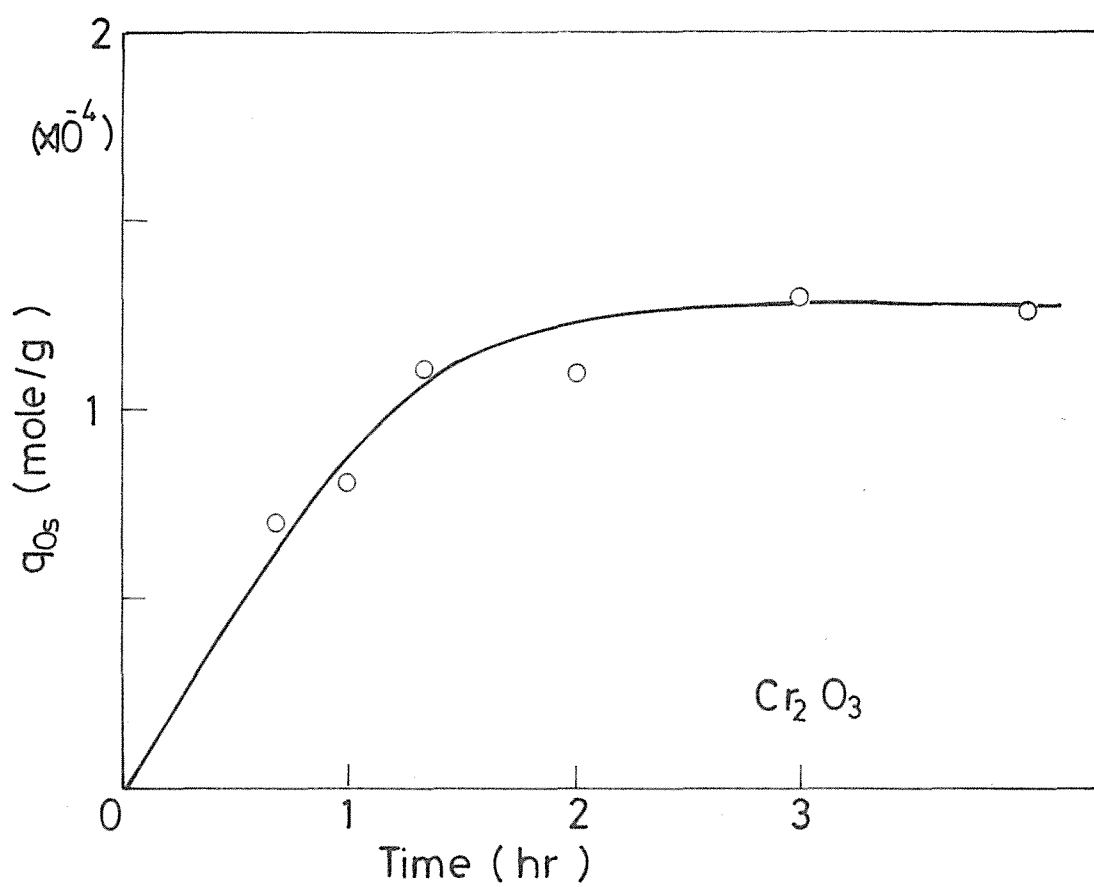


Fig.2-11. Plot of  $q_{0s}$  vs. reaction time for the hydrazine method.

おり反应器内の軸方向の温度分布は無視出来る。(ii)触媒粒子内及び外部拡散抵抗は無視出来る。(iii)触媒層軸方向のガス混合は無視出来、濃度の正しいStep波の導入が行われている。一が成立するかどうかを反応熱の大きいエチレン酸化反応を代表例として実験的に検討する。

## (1) 濃度分布及び温度分布の測定

—Ag触媒によるエチレン酸化を例として—

5ヶの Pyrex glass 管にそれぞれAg触媒を充填し、それ等を直列に接続する。それぞれ5ヶの反应器入口に外径1mmのシースサーモカップルを挿入、更にそれぞれの出口にウソプル口を設置し油浴に浸す、それに反応ガスを流入し仕様の温度で反応が定常状態になった後、各5つの反应器出口のガスを分析し反応生成物  $\text{CO}_2$  及び  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の濃度を決定する。更に、その時のそれぞれ5つの反应器の触媒層の温度をも測定する。結果を Fig. 2に示しにように、生成物  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  及び  $\text{CO}_2$  濃度は反应器出口方向に直線的に増加する分布を示し、第1部第2章の解析に用いた仮定“微分反应器では反応物が直線分布している”が妥当なものであることを実証した。更に反应器内の温度分布は全く認められず触媒層全体が均一な温度で反応が進行していることが分、た。

## (2) 外部及び粒子内拡散抵抗の測定

—Ag触媒によるエチレン酸化反応を例として—

外部拡散抵抗は  $W/F$  を一定として全ガス流量を変えて反

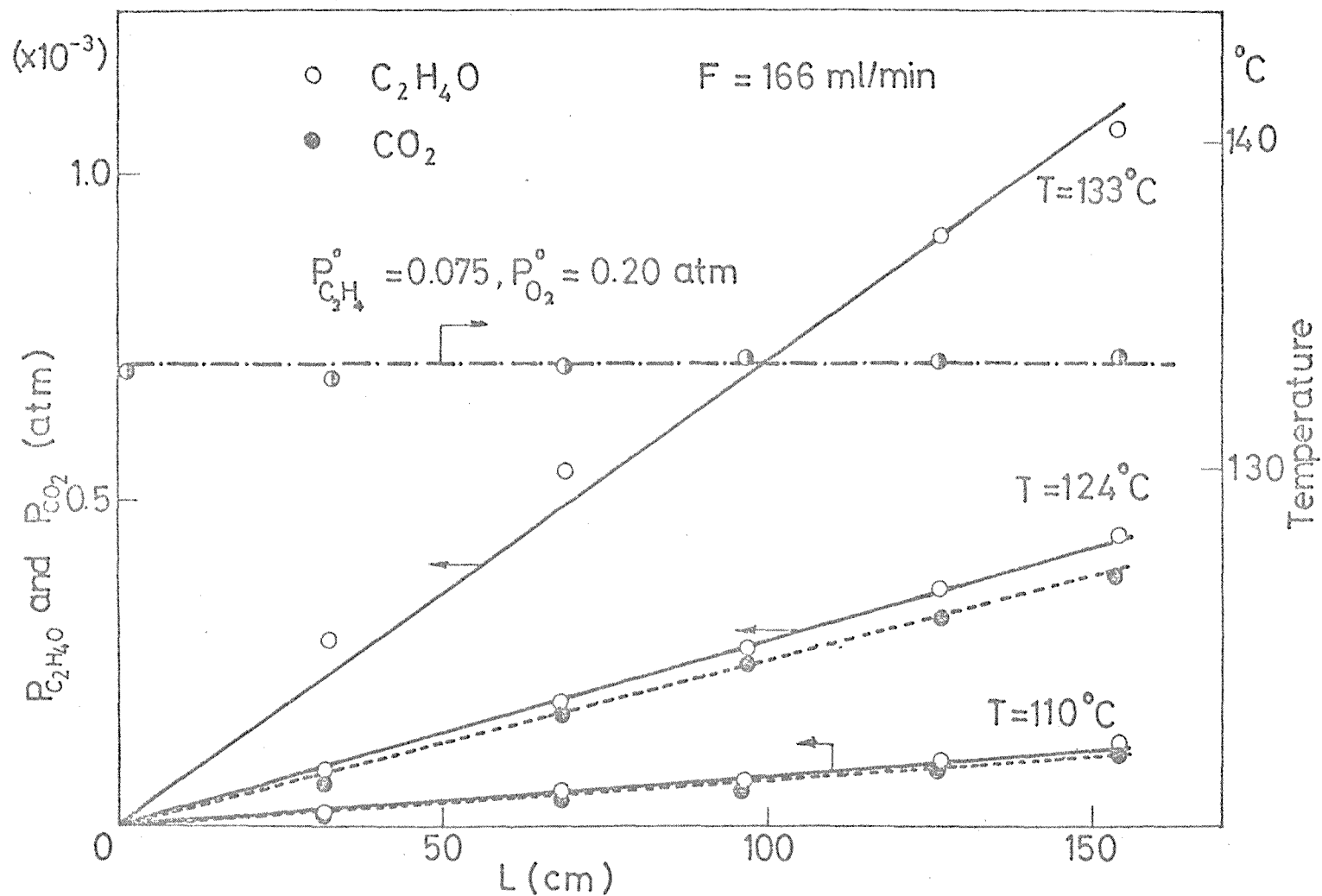


Fig.2-12. Distribution of the temperature and the concentration of the reaction products along the reactor length.

反応速度の変化を測定し検討した。一例としてエタレン酸化反応についての結果を Fig. 2-13 に示した。全ガス流速に無関係に同じ反応速度に一致することから外部拡散抵抗は無視出来ることを確かめた。

更に内部拡散抵抗は触媒の粒子径を変えても反応速度が変化しないことからそれが無視出来ることを確かめた。

### (3) 正しい Step 波形の導入について

用いた反応装置の構造によりそれぞれ固有のガスの乱れによる応答の遅れが存在する。このため完全に正しい Step 波を与えることは出来ないが、その遅れが反応の応答遅れに比し無視出来る程度に小さければ良い。このことに関し用いたすべての反応系について、反応条件下でその非吸着性ガスである純  $N_2$  ガス流と純  $He$  ガス流間の Step 変化を行ない、このときの応答を触媒層出口に設置した熱伝導度セルを用いて連続的に追跡し調べた結果、その遅れはすべて 20 秒以下で反応の数10分の遅れに比べ小さく無視出来ることを確かめた。

例えば、60~80 mesh の  $MnO_2$  を内径 5.5 mm の銅管に 83 cm 充填し、全ガス流量  $165 \text{ ml/min}$ 、温度  $-26^\circ\text{C}$  の条件で  $N_2$ - $He$  間の応答を追跡した結果を Fig. 2-14 に示した。この場合は正しい矩形波に比べその角がとれ約 7 秒の遅れを示した。これは反応器軸方向のガス混合に起因しているが、このときの反応の遅れ 10 分に比べ充分小さい。

これまでに述べた (1), (2), (3) の結果から、先に数学モデル導出の際用いた仮定は本実験のすべての反応系において成立していると結論した。

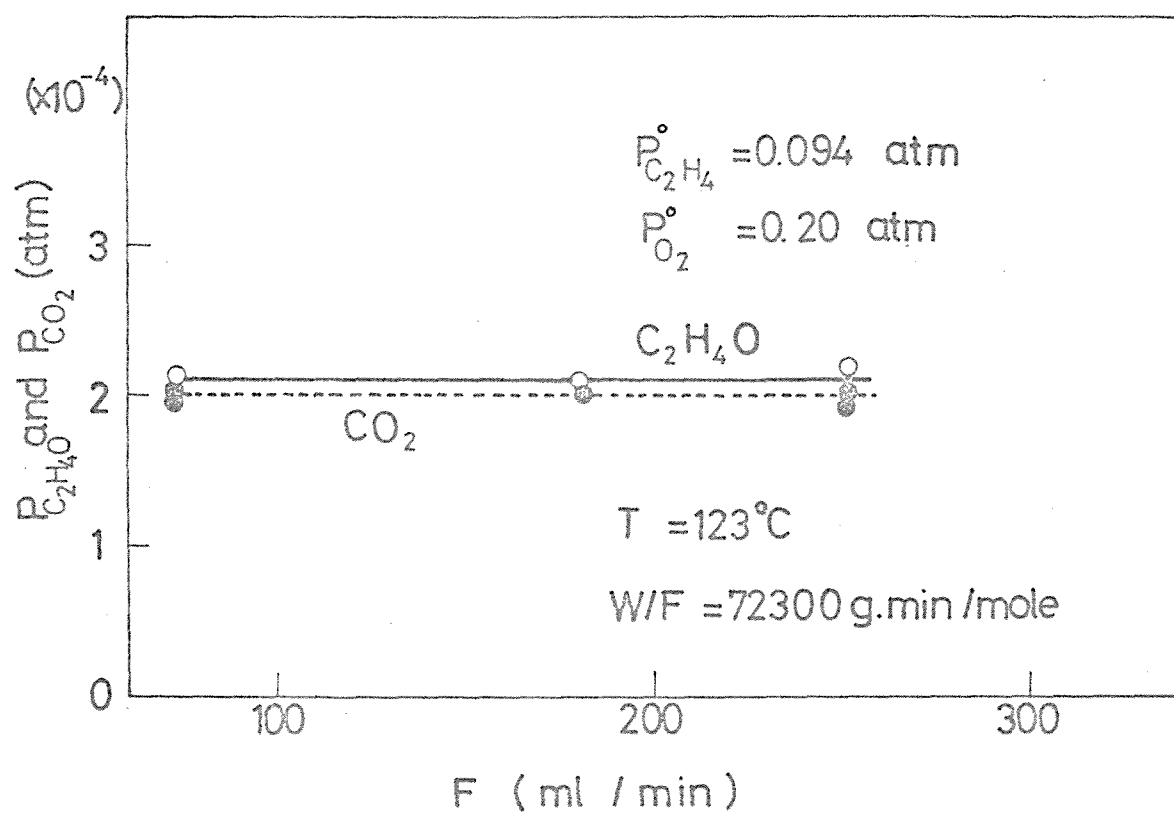


Fig.2-13. Test for external diffusion effect.

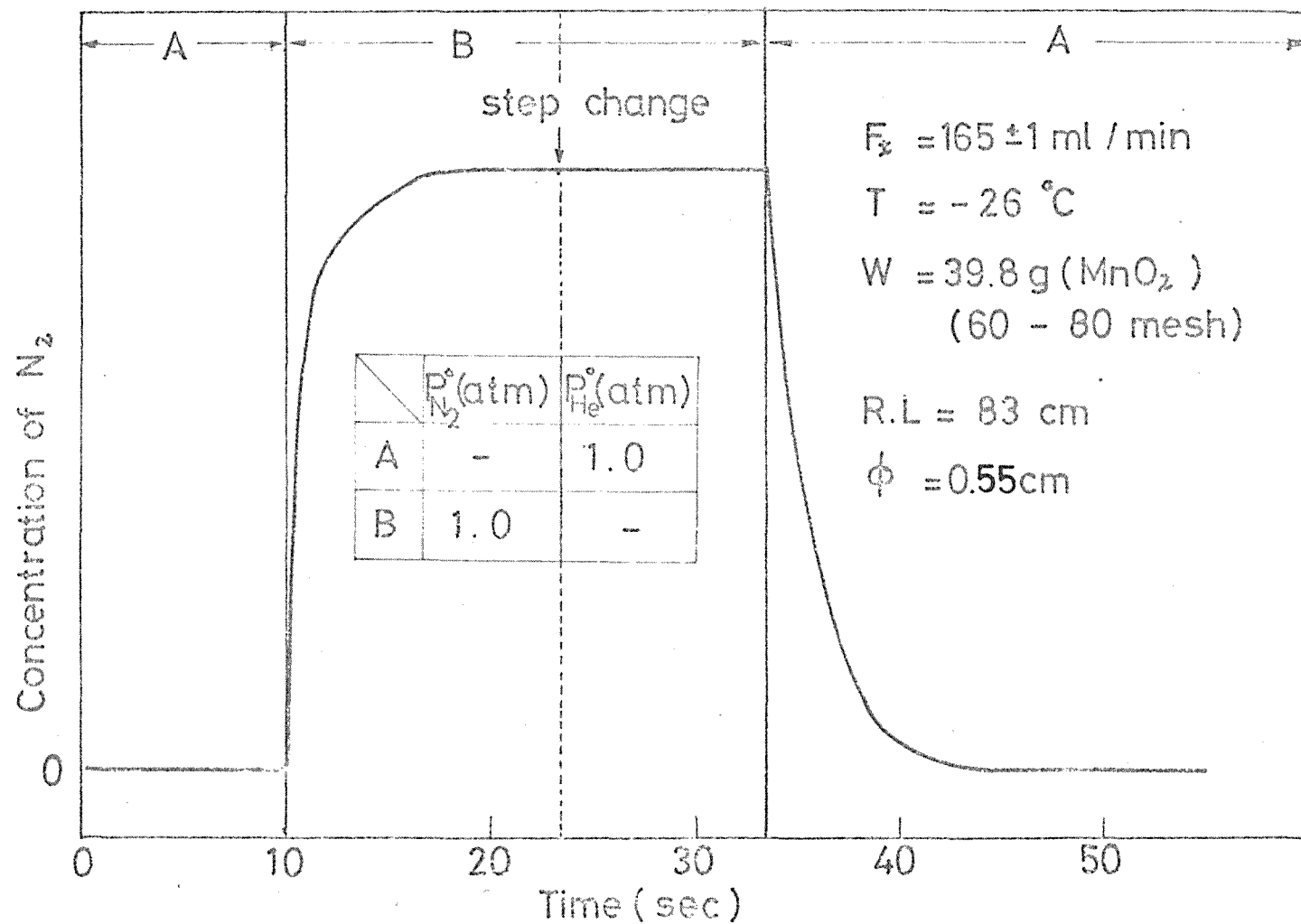


Fig.24. He -  $N_2$  response detected by T.C cell.



## References

- 2-1) Kobayashi, H. and Kobayashi, M., "Some Theoretical Problems of Catalysis," Ed. by Kwan et al., University of Tokyo Press 117(1973)
- 2-2) Kobayashi, M. and Kobayashi, H., J.Catalysis 27, 100(1972)
- 2-3) Huggins, C.M. and Sharbongh, A.H., J.Chem.Phys., 38, 393(1963)
- 2-4) Sinclair, D.B., Proc.I.R.E., 497(1940)
- 2-5) Uchijima, T., Takahashi, M. and Yoneda, Y., J.Catalysis, 9, 403(1967)
- 2-6) "Kagaku Binran" Chem.Soc.Japan, p.1096(1958)
- 2-7) Uchijima, T., Takahashi, M. and Yoneda, Y., Bull.Chem.Soc. Japan, 40, 2767(1967)

### 第3章 $MnO_2$ による $N_2O$ 分解反応

#### 3-1. 従来の研究と本実験の目的.

$N_2O$  分解反応は酸化物表面の触媒能を調べるためのテスト反応として、多くの研究者によって古くから研究されてきた。<sup>31~3-4)</sup>したがって、その反応機構に関しても多種多様のものが報告されている。例えば Engell, Hauffe<sup>3-5)</sup> は P 型半導体である  $NiO$  上での  $N_2O$  分解反応は吸着酸素の脱離が律速であるとし、Winter<sup>3-6)</sup> は  $NiO$  上の、Rheume, Parravano<sup>3-7)</sup> は  $Mn_2O_3$  上の及び Tanaka, Blyholder<sup>3-8)</sup> は n 型半導体である  $ZnO$  上での分解反応において、それぞれ吸着  $N_2O$  の分解が反応抵抗になっているとした。しかし提出された反応機構の各素反応の速度定数に関しては定量的な十分な検討が成されてこなかった。

近年 Cutlip, Yang, Bennett<sup>3-9)</sup> はあらかじめ考えた反応モデルに従って既往の最適化手法によって各素反応の速度 parameter を求めているが、十分な基礎データに基づいた検討が成されていない点で問題がある。この研究では、反応物の吸脱着に関するデータを基に妥当な反応機構を提出するとともに、各素反応の速度定数を過渡応答曲線の計算機 simulation により決定することを目指している。

#### 3-2. 実験方法

触媒は市販の電解  $MnO_2$  を用い、その X 線解析から amorphous であることを確かめた。BET 表面積は  $31 m^2/g$  であった。粒径 60-80 mesh にそろえたものを  $He$  気流中で  $348^\circ C$ , 24 hr 処理して

用いた。 $N_2O$  (99.0%) 及び  $He$  (99.999%) は市販のものを dry ice-methanol trap で除湿して用いた。反応器は内径 10 mm の Pyrex-glass 管でこれに 24.7 g の触媒を充填した。この反応器を流動砂浴に浸し  $348(\pm 0.2)^\circ C$  の充分な精度で反応温度を均一に保った。

全ガス流速は  $120 \pm 1 \text{ ml (N.T.P.) / min}$  で一定に保った。用いた反応装置系の応答遅れは  $He-N_2$  ガスの過渡応答により調べた結果、17秒以下で反応の応答時間に比べ無視出来ることを確かめた。 $N_2O$  の濃度変化は希釈ガスとしての  $He$  の濃度を変えることにより行なった。 $N_2O$  の分解率は全実験を通じて 0.05 以下であった。

反応ガスの分析はガスクロマトグラフを用い、充填剤として  $O_2$ ,  $N_2$  はモレキュラシーブ 5A,  $N_2O$  は Porapak Q を用いて行なった。

### 3-3. 実験結果と考察

#### (1) $N_2O$ 及び $O_2$ の吸着

反応中の  $N_2O-N_2O$  応答は Fig. 3-1 に示るよう非常に速いことが分った。しかしこの応答からだけでは  $N_2O$  が触媒表面に吸着するかどうかは判断出来ない。そこで触媒を任意の  $N_2O-He$  混合ガス中で反応の定常状態に保った後、入口ガス流を純  $He$  ガス流にステップで変化させ  $N_2O(\text{dec.}, 0)-N_2O$ ,  $-O_2$ ,  $-N_2$  応答を追跡した。得られた結果は Fig. 3-2 に示した。Fig. 3-2 から分るように、 $N_2O(\text{dec.}, 0)-N_2O$  応答は約 30 分にわたる遅れを示した。この  $N_2O$  流出の説明として次のような場合が考えられる。

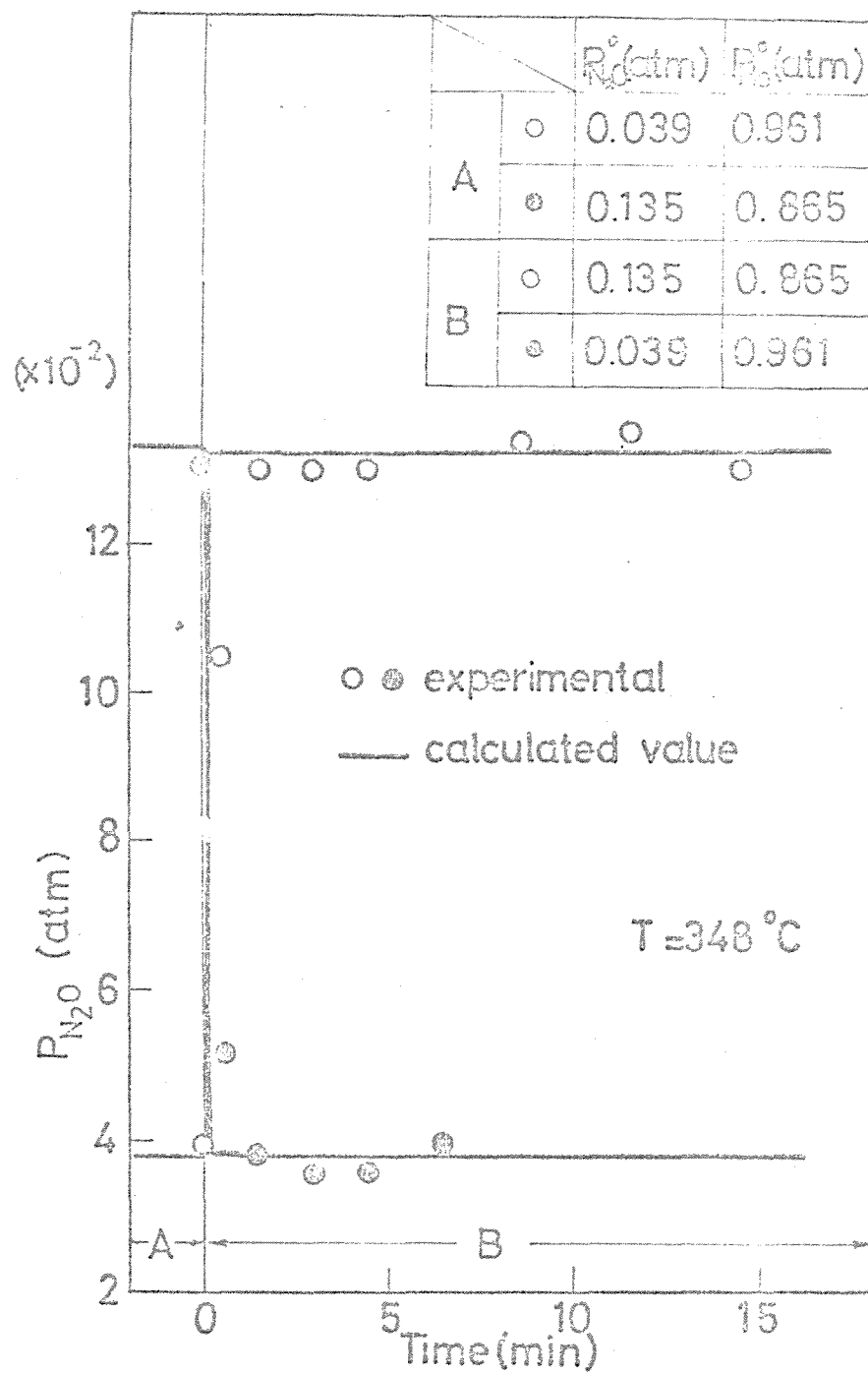


Fig.3-1.  $N_2O - N_2O$  response.

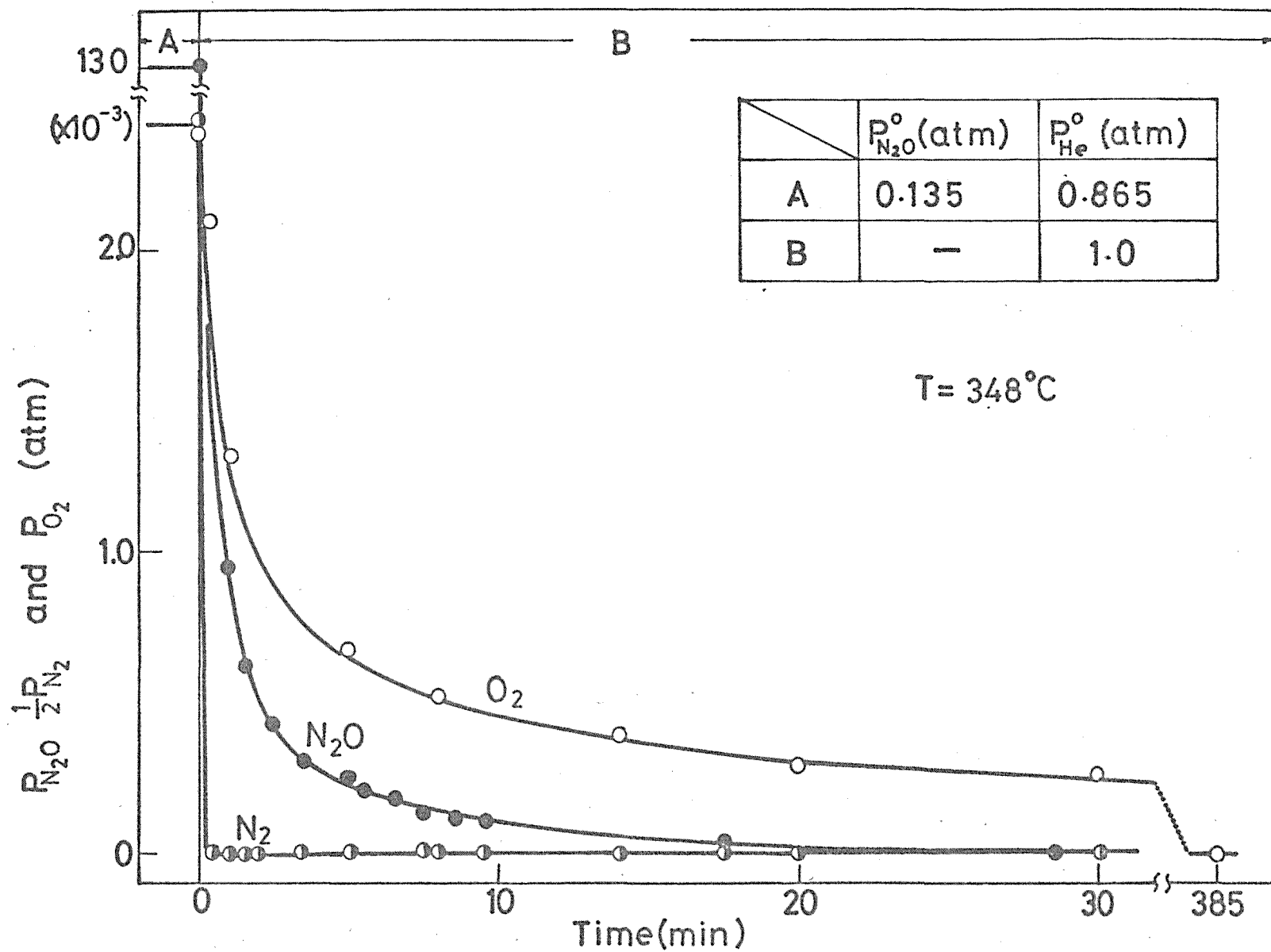


Fig. 3-2.  $N_2O$  (dec., 0) -  $N_2O$ ,  $-N_2$  and  $-O_2$  response

- 1) 反応中に触媒表面に吸着している  $N_2O$  の脱離
- 2) 触媒粒子の細孔中又は反応器の dead space に保持されていた  $N_2O$  の流出
- 3) 触媒表面に吸着している  $N_2$  と  $O_2$  の反応による  $N_2O$  の生成。

ここで  $N_2$  は吸着しないこと及び  $N_2$  と  $O_2$  の反応で  $N_2O$  が生成されないことは既に実験的に確かめてあるので、3) の可能性は除かれる。2) の可能性も He- $N_2$  応答が17秒で完了するという実験事実から除去される。結局30分間にわたる  $N_2O$  の流出は1) の反応中に触媒表面に吸着している  $N_2O$  が脱離してきたものであると見なすことが出来る。この脱離  $N_2O$  量は  $N_2O(dec., 0)$ - $N_2O$  応答曲線の図上積分から容易に求めることが出来、その値は  $1.1 \times 10^6$  mole/g であった。

一方 Fig. 3-2 から分子ように、 $N_2O(dec., 0)$ - $N_2$  応答は瞬時にゼロに応答し、 $N_2O(dec., 0)$ - $N_2O$  応答とは対照的に  $N_2$  の生成は全く認められなかった。触媒表面には先に示したように吸着  $N_2O$  が存在しているにもかかわらず、 $N_2$  の生成が瞬時に停止してしまふというこの結果は吸着  $N_2O$  がそのまま分解しないことを示唆している。しかし、もし1つの可能性として吸着  $N_2O$  の分解に気相  $N_2O$  が必要であるのなら、空の表面に  $N_2O$  を導入したときの  $N_2O(inc., 0)$ - $N_2$  応答に誘導期が観測されるはずであるが、Fig. 3-3 にその結果を示すように  $N_2O$  の導入によって瞬時に最大値に達する応答を示し、応答初期の誘導期は認められなかった。したがって吸着  $N_2O$  と気相  $N_2O$  との反応の可能性は除去される。最も妥当な考えとしては  $N_2O$  の吸着座とは異なった活性点上で気相  $N_2O$  が直接分解する機構であろう。

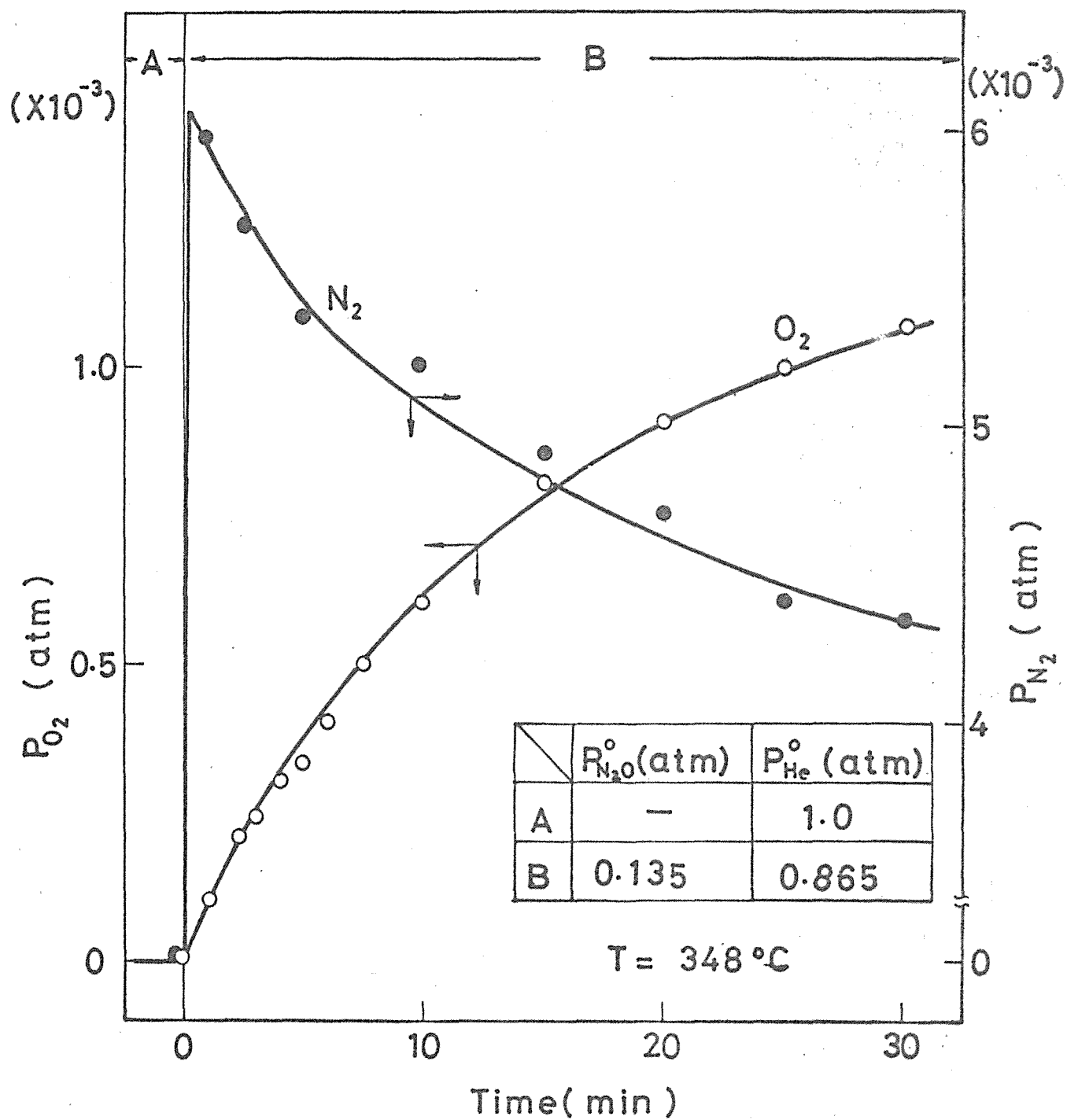


Fig.3-3.  $N_2O$  (inc., 0) -  $N_2$  and -  $O_2$  response.

一方、 $N_2O$  (dec., O)- $O_2$  応答は非常に遅く、300 分にもわたる遅れが認められた。先に示したように吸着  $N_2O$  は直接  $N_2$  と  $O_2$  に分解しないので、この応答で流出してきた  $O_2$  は反応中に吸着していた酸素が脱離してきたことを示す。この吸着酸素量は  $N_2O$  (dec., O)- $O_2$  応答曲線の図上積分から容易に求めることが出来、その量は  $P_{N_2O} = 0.135 \text{ atm}$  において  $1.24 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  であった。この値は先に求めた同じ  $N_2O$  分圧下における吸着  $N_2O$  量  $1.1 \times 10^{-6} \text{ mole/g}$  の約 10 倍に相当する。

## (2). 反応条件下における $O_2$ 及び $N_2$ の挙動

任意のガス組成で反応が定常状態になった後、反応器入口の  $N_2O$  濃度をステップ状に変化させ  $N_2O-O_2$  及び  $-N_2$  応答を同時に追跡した。結果は Fig. 3-4 ~ Fig. 3-7 に示した。  $N_2O-N_2$  及び  $N_2O-O_2$  応答曲線の比較から、両者が全く異った挙動を示すことが分る。即ち、与える濃度ジャンプの種類に応じて  $N_2O-N_2$  応答は瞬時に最大値又は最小値を示す over-shoot 型の、 $N_2O-O_2$  応答は単純増減の応答を示した。これらの応答曲線の形態は第 1 部ガス章で述べたモデル反応 (1) のそれと全く同じである。

さて、これら  $N_2$  及び  $O_2$  の応答の挙動を説明するには  $N_2O$  の分解活性点について考える必要がある。後の第 4 章で述べるように  $MnO_2$  表面には多量の表面活性酸素を保有していることが分っているが、この表面酸素の一部を  $He-CO$  混合ガスによる 30 分程度の還元で除去することにより、 $N_2O$  分解活性が上昇すること、及び逆に  $N_2O-He$  ガス中に少量の  $O_2$  を導入することにより  $N_2O$  分解活性が低下するという一連の実験結



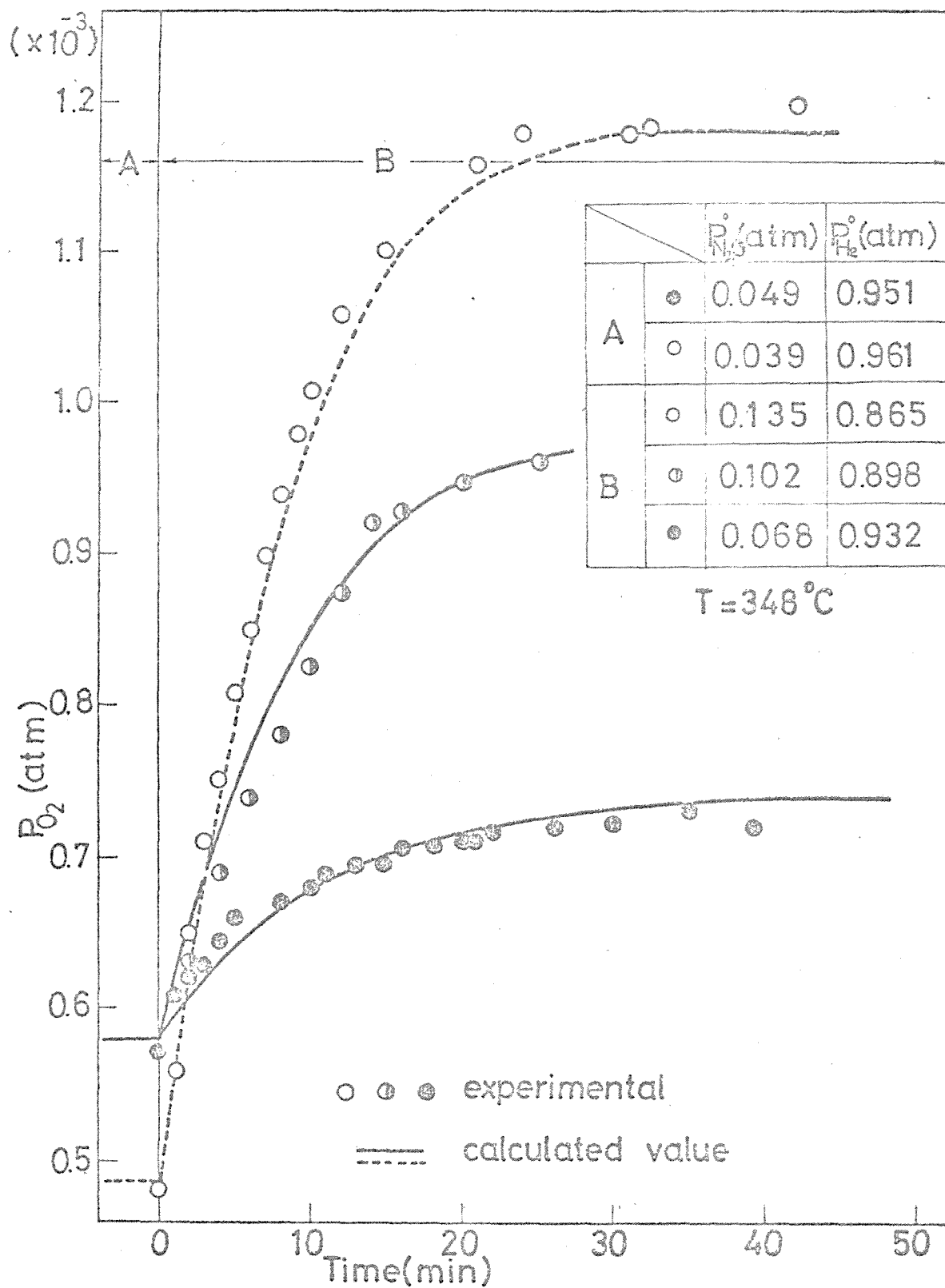


Fig.3-4.  $N_2O$  (inc.,) -  $O_2$  response

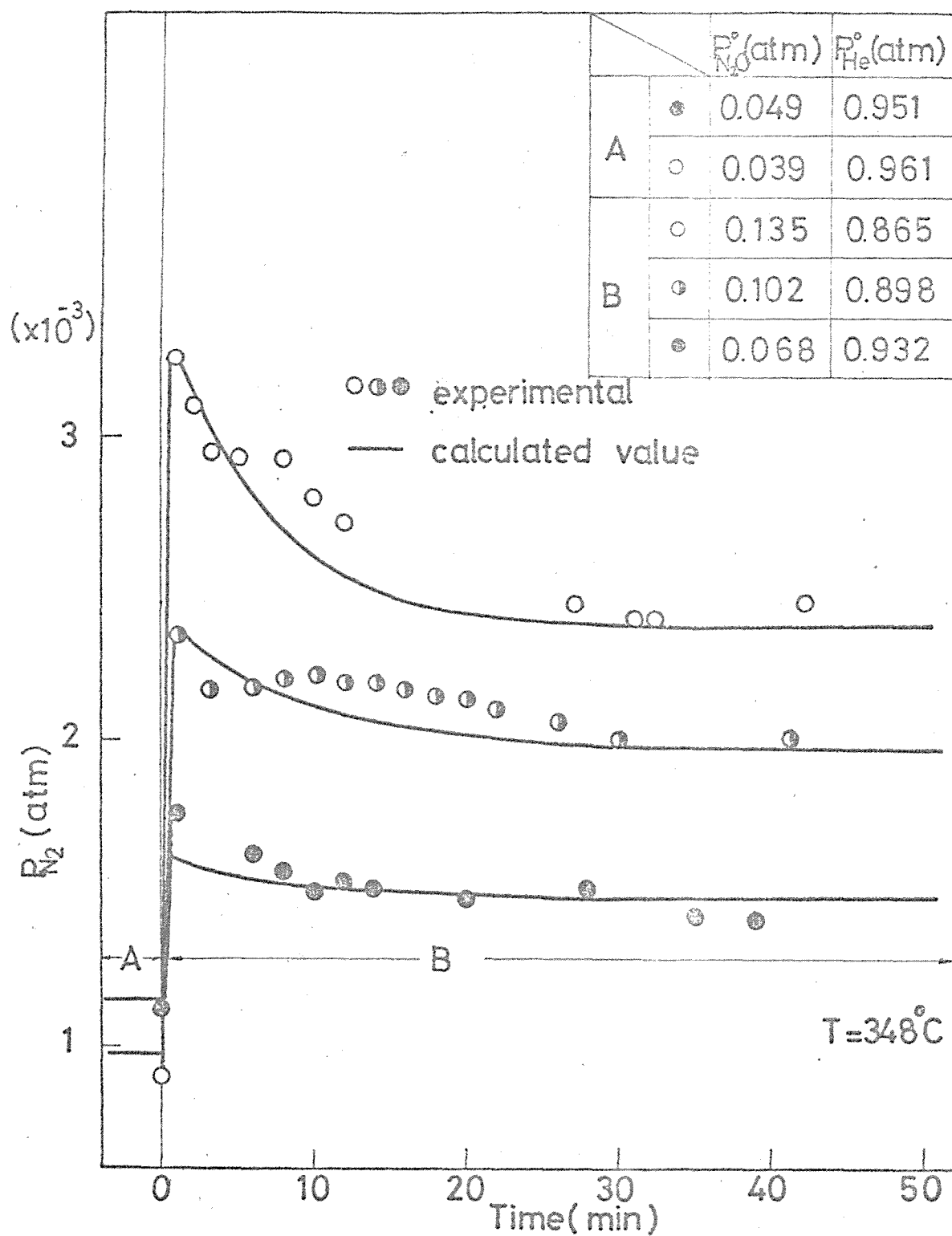


Fig.3-5.  $N_2O$  (inc.,) -  $N_2$  response.

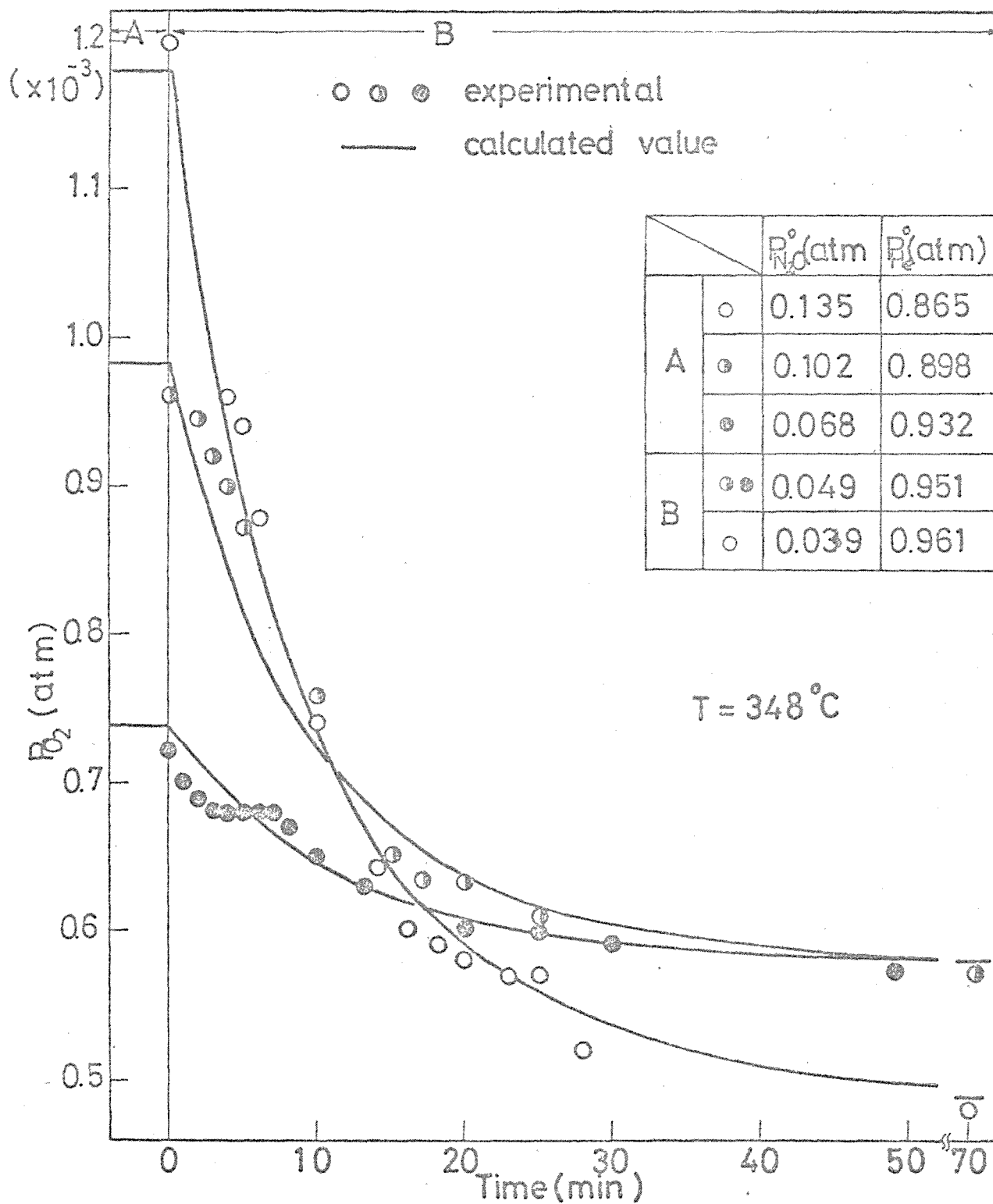


Fig.3-6.  $N_2O$  (dec.,) -  $O_2$  response.

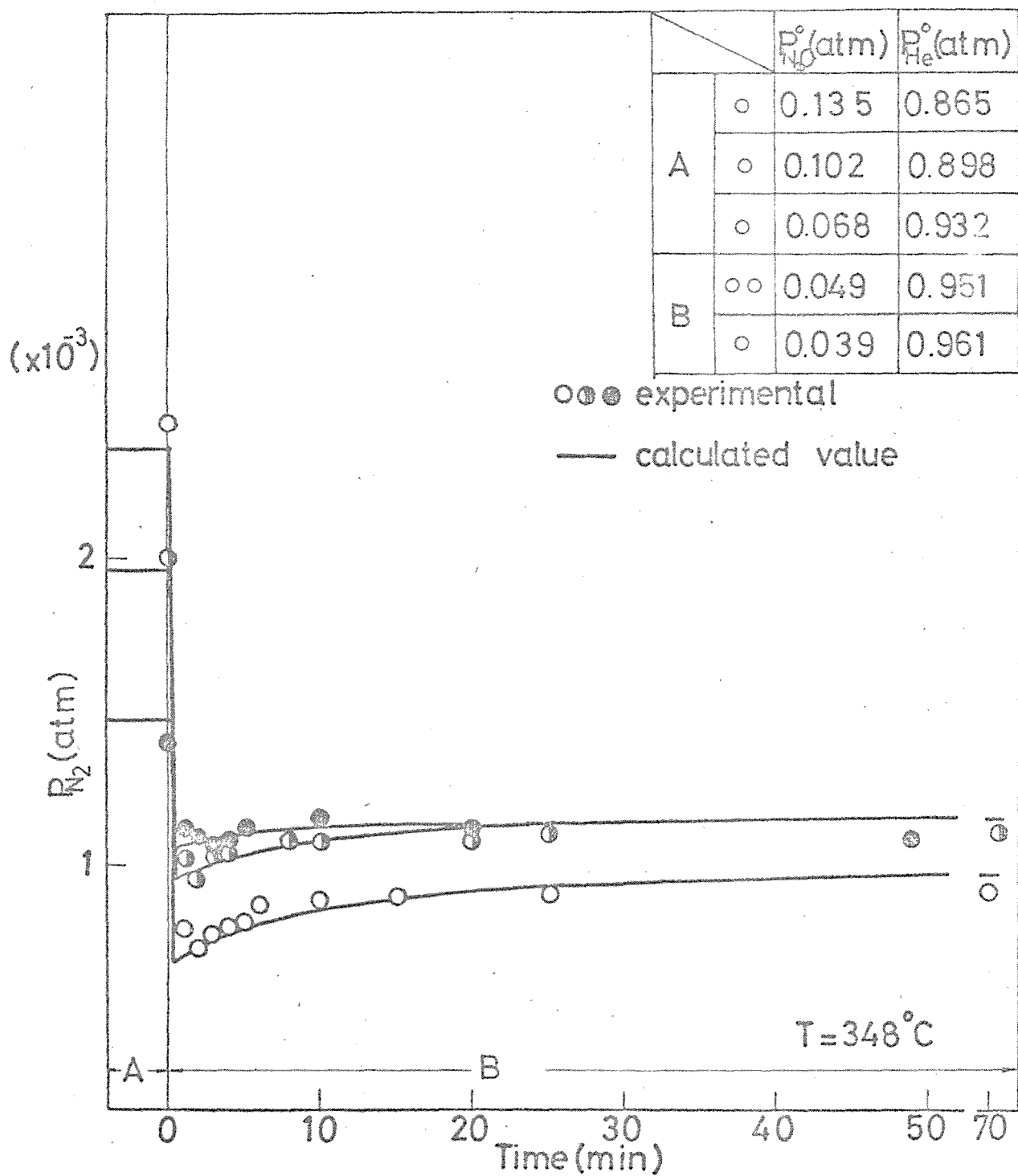


Fig3-7.  $N_2O$  (dec.,) -  $N_2$  response.

果から、 $N_2O$ の分解活性点は酸素の吸着座と同一であり、吸着酸素のない空の site 上で  $N_2O$  が直接分解すると考えて良いであろう。この考えに従えば反応の定常状態において入口  $N_2O$  濃度が小さいとき、分解により生じた酸素の表面濃度は  $N_2O$  濃度の高い場合に比べ低く、したがって空 site の濃度は高いことが推定される。更にこの状態で  $N_2O$  濃度をステップ状に増加させるとき応答初期には高濃度の活性 site 上で高濃度の  $N_2O$  の分解反応がおこるので分解速度が最も大きく  $N_2$  の生成が瞬時に最大値に達し、次いで活性 site が吸着酸素で被覆され減少するにたがひ分解速度は次第に低下しやがて定常値に達する。一方酸素の応答は分解により生成した吸着酸素の増加に伴い単純増加を示すことになる。このように考えると Fig. 3-4 及び Fig. 3-5 の応答曲線の挙動が矛盾なく説明出来る。更に入口  $N_2O$  の濃度をステップ状に減少させた場合の Fig. 3-6 及び Fig. 3-7 の結果についても同様の考えでうまく説明出来る。

さてこれまでの議論から気相  $N_2O$  は活性 site 上で直接分解し、反応により生成した  $N_2$  は表面に吸着しないことが示されたので、 $N_2O-N_2$  応答は  $N_2O$  の分解速度やそのものの応答を示すことになる。したがって、新しい定常値までの  $N_2O(inc.)-N_2$  応答曲線の図上積分値は反応によって生成された  $N_2$  の全量に相当する。この生成  $N_2$  量から分解により生成された全酸素量が化学量論から容易に求められる。一方、 $N_2O(inc.)-O_2$  応答曲線の図上積分から新しい定常値に達するまでに触媒表面から脱離した全酸素量が求められる。このようにして求めた二つの酸素量の差は初期の定常状態から新しい定常状態に達するまでに触媒表面に吸着された酸素の増加分に相当する。この手順を図示すると Fig. 3-8 のようになる。斜線で示した部

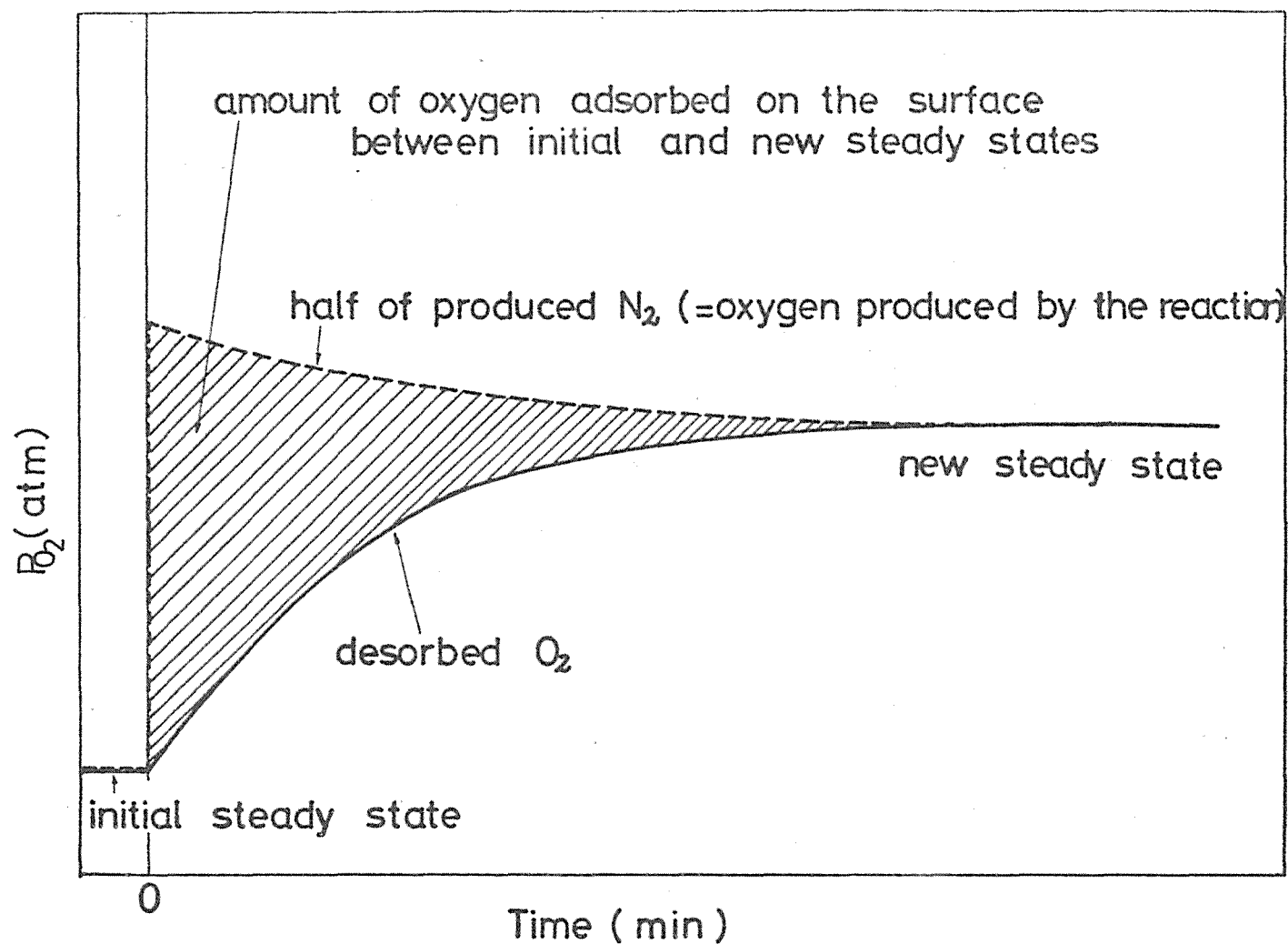
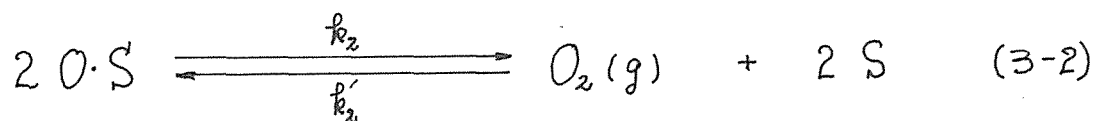
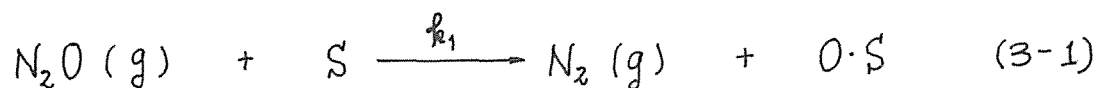


Fig.3-8. Diagram illustrating the method of calculation of the amount of adsorbed oxygen.

分の面積からその量が求められる。  $P_{N_2O} = 0.135 \text{ atm}$  のときの酸素の全吸着量が Fig. 3-2 の  $N_2O(\text{dec.}, O) - O_2$  応答曲線の図上積分から  $1.24 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  と求められているので、この値を用いると任意の  $N_2O$  濃度における酸素の吸着量は Fig. 3-8 の手順に従って  $N_2O(\text{inc.}) - N_2$  及び  $-O_2$  応答曲線から求めた値との簡単な算術計算から容易に求めることが出来る。このようにして求めた反応中の吸着酸素量は、Fig. 3-9 に示すように入口  $N_2O$  濃度の増加と共に増加する。このとき酸素の表面被覆率は後の第4章で求めた  $MnO_2$  の全表面活性酸素量  $2.12 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  を用いて計算すると、入口  $N_2O$  分圧に応じて  $\theta = 0.45 \sim 0.58$  であつた。したがって反応中においては表面活性点の約5割が吸着酸素で被覆されており、先に  $N_2O$  分解反応中に  $CO$  を導入したとき  $N_2O$  分解速度が上昇することを述べたが、これは気相  $CO$  によるこれら吸着酸素の除去により  $N_2O$  分解活性点が増加したことによると言えよう。

### (3) 反応機構の推定と過渡応答曲線の simulation

これまでの考察から反応機構は Cutlip 等<sup>3-9)</sup> が考えたと同様に次のように示すことが出来る。



ここで  $S$  は表面の分解活性 site を示す。

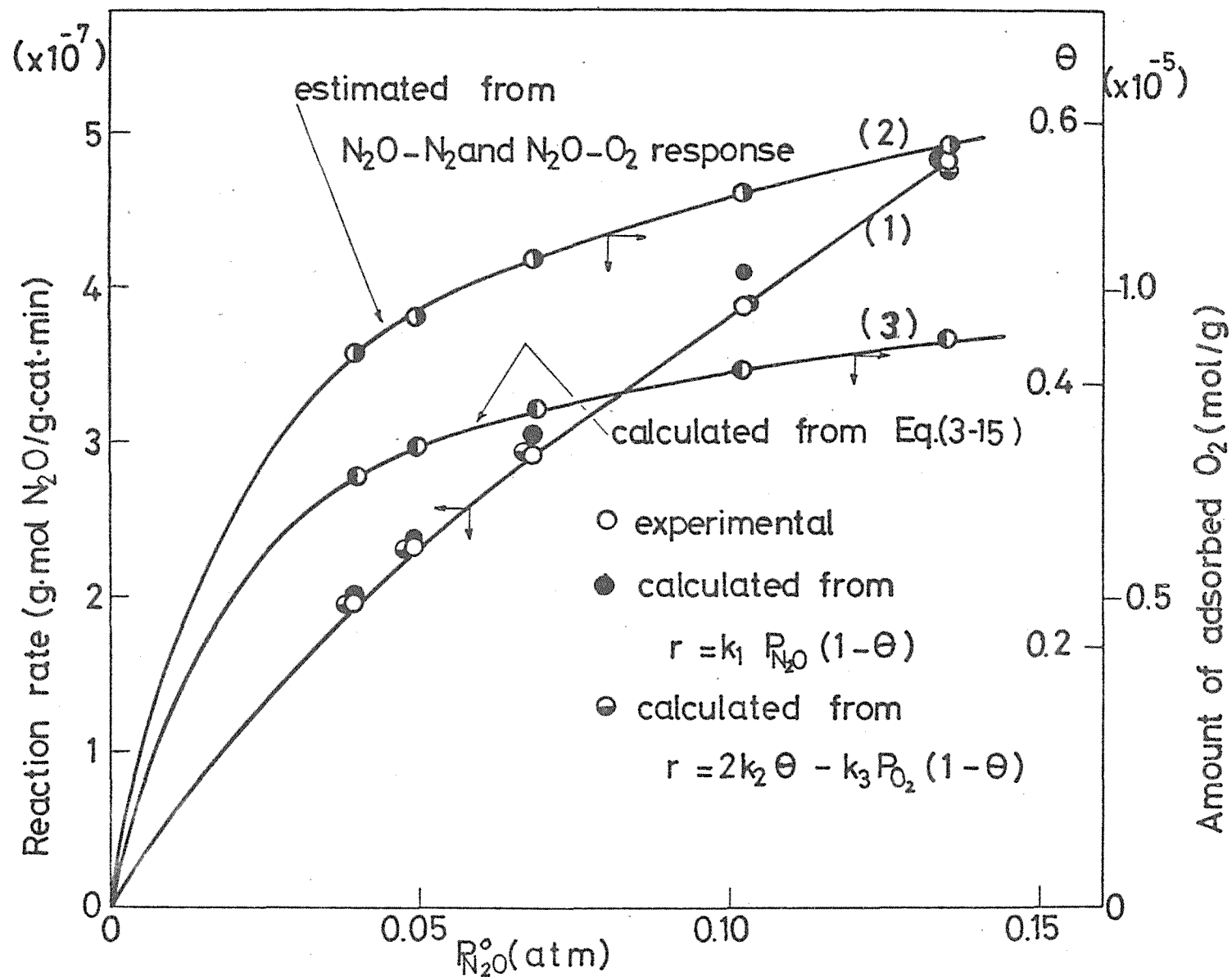


Fig.3-9. The amount of adsorbed  $\text{O}_2$  and the reaction rate as a function of  $P_{\text{N}_2\text{O}}^o$ .



(3-1) 式から  $N_2$  の生成速度は次のように表すことが出来る。

$$r = k_1 \theta_v P_{N_2O} \quad (3-3)$$

ここで  $\theta_v$  は空 site の割合である。

今、Fig. 6-3 の  $N_2O(\text{inc.}, 0)$ - $N_2$  応答曲線の  $t=0$  への外挿を行なったときその値は  $P_{N_2O} = 0.135$ ,  $\theta_v = 1$  におけるおおよその分解速度  $r$  に相当し、こうして求めた  $r = 1.23 \times 10^{-6} \text{ mole/g.min}$  を用いると  $k_1$  は

$$k_1 = 9.1 \times 10^{-6} \text{ mole/g.min.atm}$$

と求まる。

さて非定状態における各気相及び吸着成分の物質収支式は次のようになる。

$$\frac{d P_{N_2O}}{d t} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{N_2O}^0 - P_{N_2O}) - \frac{\rho_s R T}{\varepsilon} k_1 \theta_v P_{N_2O} \quad (3-4)$$

$$\frac{d P_{N_2}}{d t} = \frac{2 U}{\varepsilon L} (P_{N_2}^0 - P_{N_2}) + \frac{2 \rho_s R T}{\varepsilon} k_1 \theta_v P_{N_2O} \quad (3-5)$$

$$\frac{d P_{O_2}}{d t} = \frac{2 U}{\varepsilon L} (P_{O_2}^0 - P_{O_2}) + \frac{2 \rho_s R T}{\varepsilon} \left( k_2 \theta^2 - \frac{1}{2} k_3 P_{O_2} \theta_v^2 \right) \quad (3-6)$$

$$\frac{d \theta}{d t} = \frac{1}{q_{O_2}} (k_1 P_{N_2O} \theta_v + k_3 P_{O_2} \theta_v^2 - 2 k_2 \theta^2) \quad (3-7)$$

ここで  $\theta$  は酸素の平均被覆率、 $\theta_v = 1 - \theta$  であり、(3-4)式は有限の  $N_2O$  濃度の間の濃度ジャンプの場合にだけ有効である。

何故なら、もし任意の  $N_2O$  濃度からその濃度ゼロへの応答、又はその逆の応答を行なったときには、 $N_2O$  の吸着及び脱離

が無視出来ないものでそれらを式中で考慮する必要があるからである。

今、 $P_{N_2O}^o$  をステップ状に変化させたいときの初期条件は次のようになる。

$$P_{N_2O}^o = P_{N_2O}^{no}, \quad P_{N_2}^o = 0, \quad P_{O_2}^o = 0, \quad \text{at } t=0 \quad (3-8)$$

$$P_{N_2O} = P_{N_2O}^{is} = P_{N_2O}^{io} - P_{N_2}^{is}, \quad P_{N_2} = P_{N_2}^{is}, \quad P_{O_2} = P_{O_2}^{is} = \frac{1}{2} P_{N_2}^{is} \quad \text{at } t=0 \quad (3-9)$$

$$\theta = \theta^{is} \quad (3-10)$$

ここで $\theta^{is}$ はステップ変化前の初期定常状態における条件、 $dP_{N_2O}/dt = d\theta/dt = 0$ 、を用いることにより(3-4)及び(3-7)式から $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ 及び $P_{N_2O}^{is}$ の関数として次のように求めることが出来る。

$$\theta^{is} = \frac{k_3 - \sqrt{\frac{2k_2k_3}{P_{O_2}^{is}} + \frac{4a k_2}{b P_{O_2}^{is}} - \frac{2a k_3}{b}}}{k_3 - \frac{2k_2}{P_{O_2}^{is}}} \quad (3-11)$$

ここで $a = U/\varepsilon L$ ,  $b = \rho_c RT/\varepsilon$ である。

したがって $\theta^{is}$ は $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ の値を定めれば決定出来、一方 $k_1$ もまた同様の手順により(6-4)式から $P_{O_2}^{is}$ ,  $P_{N_2O}^{is}$ ,  $\theta^{is}$ の関数として次のように求めることが出来る。

$$k_1 = \frac{2a P_{O_2}^{is}}{b \theta^{is} P_{N_2O}^{is}} \quad (3-12)$$

したがって未知のパラメータとして  $k_2$ ,  $k_3$  を求めると  $k_1$  が一義的に求まることになる。

結局 (3-4) ~ (3-7) 式を初期条件 (3-8), (3-9), (3-11) を用いて解き実験曲線に合致する未知の parameter  $k_2$ ,  $k_3$  を既往の最適化手法により定めれば良いことになるが、この場合実験曲線として、Fig. 3-4 の  $P_{N_2O}^0 = 0.039$  と  $P_{N_2O}^0 = 0.135$  atm の間の濃度ジャンプによる  $N_2O(lnc.)-O_2$  応答を用いた。尚計算に際し、用いた定数は次に示す通りである。

$$q_{O_2} = 2.12 \times 10^{-5} \text{ mole/g} \quad (3\text{-2節でHydrazine法より求めた値})$$

$$U = 325 \text{ cm/min}, \quad \varepsilon = 0.5, \quad \rho_c = 1.94 \text{ g/cm}^3$$

このようにして決定された未知定数の最適値は

$$k_1 = 9.3 \times 10^{-6} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$$

$$k_2 = 8.5 \times 10^{-7} \text{ mole/g} \cdot \text{min}.$$

$$k_3 = 8.5 \times 10^{-4} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$$

$$\theta^{ns} = 0.61 \quad \text{at } P_{N_2O}^0 = 0.135 \text{ atm}$$

である。

ここで求めた  $k_1$  の値は、上で  $N_2O(lnc., O)-N_2$  応答曲線の外挿からおおよそ求めた値  $k_1 = 9.1 \times 10^{-6} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$  とほぼ良い一致を示しており、更に  $\theta^{ns}$  の値も Fig. 3-2 の  $N_2O(dec., O)-O_2$  応答曲線の図上積分から求めた値  $\theta^{ns} = 0.59$  と良い一致を示している。

得られた  $\text{N}_2\text{O}(\text{inc.})-\text{O}_2$  応答の計算結果と実験結果の比較のため両者を Fig. 3-4 (計算曲線を破線で示し実験曲線を印で示した) に示した。更に同じ  $k_j$  の値を用いて他の条件における  $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$  応答曲線をも Simulate した結果, Fig. 3-4 及び Fig. 3-6 に実線で示すように計算曲線は実験曲線と良好一致を示した。更に同様に  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$  及び  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}$  応答を Simulate した結果, Fig. 3-5, Fig. 3-7 及び Fig. 3-1 に実線で示すようにこれも実験曲線と良好一致を示した。

さて反応の定常状態における  $\text{N}_2\text{O}$  の分解速度は (3-1) 式より次のように与えられる。

$$r_1 = k_1 \theta_v^3 P_{\text{N}_2\text{O}} \quad (3-13)$$

$$r_2 = 2 k_2 (\theta^s)^2 - k_3 P_{\text{O}_2} (\theta_v^s)^2 \quad (3-14)$$

これまで求めてきた  $k_j$  の値を (3-13) 及び (3-14) 式に代入し任意の  $\text{N}_2\text{O}$  分圧における定常反応速度  $r_1, r_2$  を求め結果を Fig. 3-9 の曲線 (1) に示した。図中の結果の比較から全く異なつた二つの素反応過程から求めた定常反応速度が同じ値に一致することが分る。これまで述べてきた結果及び考察は、提出した反応機構が妥当なものであることを示している。

ここで、求めた  $k_j$  の値の比較から  $k_2$  の値が最も小さく、酸素の脱離が最も遅い素過程であることが分るが、この酸素の脱離に関してもう少し異なった立場から検討してみる。上で求めた  $k_j$  の値を (3-14) 式に代入し左辺をゼロと置くことにより、任意の気相酸素分圧に対応する酸素の平衡被覆率  $\theta_{\text{O}_2}$  を求めることが出来、それは次の式で与えられる。

$$\theta_{eq.} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{2 k_2}{k_3 P_{O_2}}}} \quad (3-15)$$

この(3-15)式により求めた  $\theta_{eq}$  の計算値は  $P_{N_2O}$  の関数として Fig. 3-9 に曲線(3)で示した。このときの計算にあたって  $P_{O_2}$  の値は反応器内の平均値として出口  $P_{O_2}$  の値を用いた。曲線(2)と(3)の比較から分るように、反応中に実際に吸着した酸素の量は反応で出来た気相酸素分圧に対し吸着平衡にあると仮定して求めた平衡吸着量に比べ約30%多い。この結果は吸着酸素の脱離が最も遅い過程であるとした先の結論を支持するとともに、これを述べてきた Over-shoot 型の過渡応答曲線の説明とも矛盾しない。

以上の結果から  $MnO_2$  上での  $N_2O$  分解反応では触媒は異なるが  $O_2$  の脱離律速とした Engel らの結果、及び  $N_2O$  分解反応律速とした Winter ら、Tanaka らの結果とも異なる酸素の脱離と表面反応が共に遅い素過程となっていると結論した。

#### (4). 計算機 simulation により決定された $k$ の誤差について

ここでは上で述べたような parameter optimization technique によって決定した parameter の値がどれ位の誤差を含むかを、簡単に検討し以後の章における同様の計算の際の参考にしたいと考える。

今 Fig. 3-4 の 0 印で示した  $N_2O(\text{line.})-O_2$  応答 data を smooth curve で結びこの応答曲線に対して  $k$  を任意に与えたときの計算曲線がどれほどずれるかを誤差の等高線により調べる<sup>3-10)</sup>。

この時の誤差は次の式により算出した。

$$\phi = \sum_{n=1}^n (x_i^{\text{exp}} - x_i)^2 \quad (3-16)$$

但し  $x_i^{\text{exp}}$ ,  $x_i$  はそれぞれ任意の時間における実験値及び計算値で  $n$  は sampling の個数である。

今、(3-16) 式の  $x_i^{\text{exp}}$  として Fig. 3-4 の O 印を smooth curve で結んだ曲線の 40 分までを 100 等分し、それぞれの点から sampling して与え、 $x_i$  には同じ時刻における計算値を与え中の等高線を描くことにする。このとき先にも述べたように  $k_2$ ,  $k_3$  を任意に変えた場合について中の値を計算し結果を Fig. 3-10 に示した。Fig. 3-10 から分るように中の等高線は  $k_3$  軸にほぼ平行な直線状となり、中の極小値は  $k_3 = 1.2 \times 10^{-3}$ ,  $k_2 = 9 \times 10^{-7}$  近傍の値として求まる。しかし実験誤差及び data を smooth curve で結ぶときの誤差等も考えると  $\phi = 0.01$  以下の値は実験精度外である。したがってこの  $\phi = 0.01$  以内に入る  $k_2$ ,  $k_3$  の値ならどんな値でも良いことになる。このときは、 $k_2$  は  $(8.4 \sim 9.5) \times 10^{-7}$  と狭い範囲で決定出来るが、 $k_3$  は 1桁以上の誤差を含む値となってしまう。これは  $k_3$  が  $k_2$  に比べ桁違いに大きい値であることに起因している。このような時には以下に示すように実験 data を用いることによりその誤差を小さくすることが出来る。

先にも述べたように酸素の被覆率  $\theta$  は  $\text{N}_2\text{O}-\text{D}_2$  及び  $\text{N}_2$  応答曲線の図上積分から大略求めることが出来、例えば  $P_{\text{N}_2\text{O}} = 0.135 \text{ atm}$  のとき  $\theta_{\text{exp}}^{\text{ns}}$  は  $0.51 (\pm 0.02)$  である。一方  $k_3$  と  $k_2$  の関係は定常状態の関係も (3-7) 式に入れ左辺をゼロと置くことにより次のように求まる。

$$k_3 = \frac{2(\theta^{\text{ns}})^2}{P_{\text{O}_2}(\theta_v^{\text{ns}})^2} k_2 - \frac{2a P_{\text{O}_2}^{\text{ns}}}{b P_{\text{O}_2}(\theta_v^{\text{ns}})^2} \quad (3-17)$$

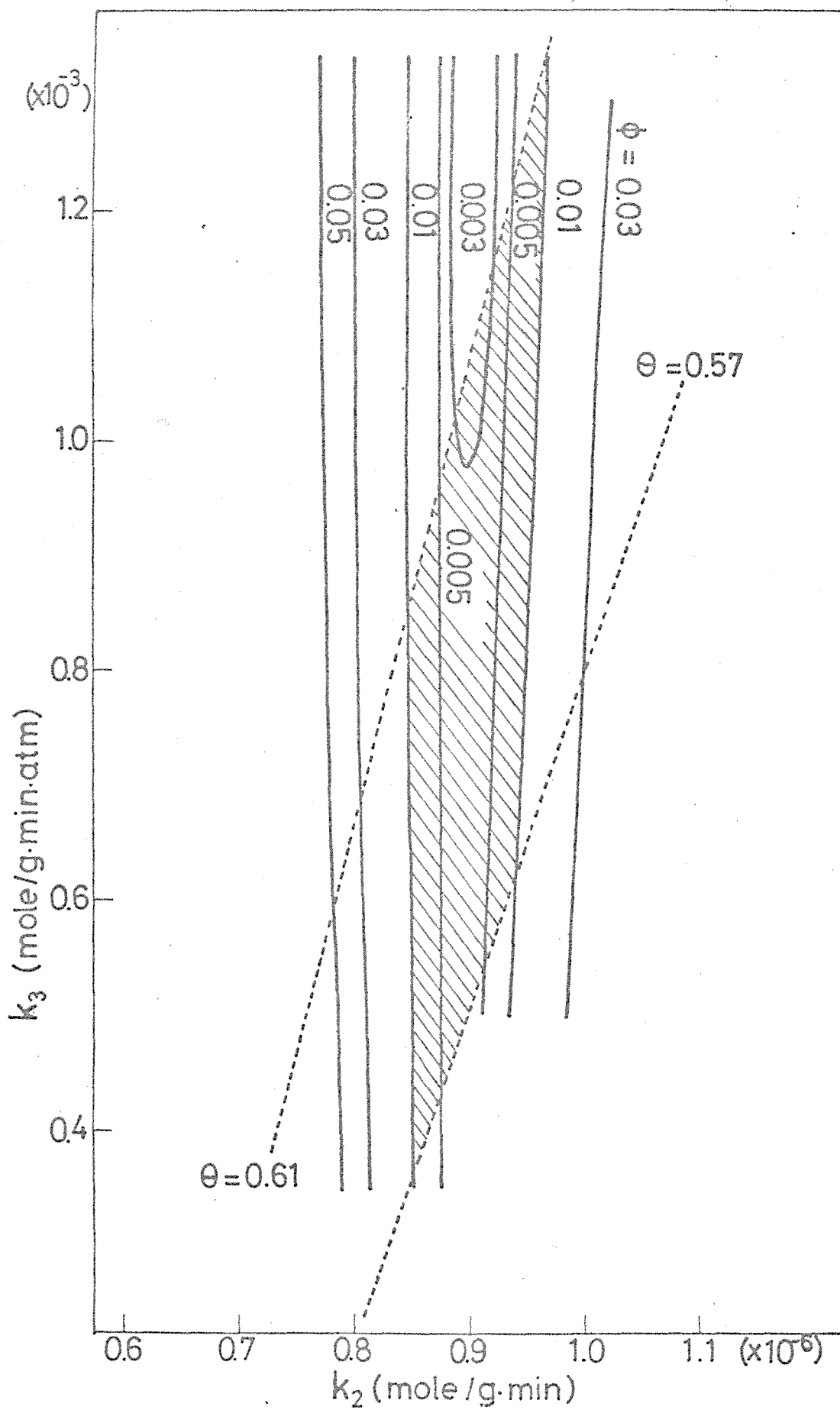


Fig.3-10. Diagram illustrating determination of  $k_2$  and  $k_3$ .

上式に実験条件による定数及び  $P_{O_2}^{ns}$  の値及び上で求めた  $\theta_{exp}^{ns}$  ( $=0.59 \pm 0.02$ ) の値を代入し整理すると、 $k_3$  は  $\theta_{exp}^{ns}$  の誤差によって次のように与えられる。

$$k_3^{\theta_{exp}=0.61} = 4.11 \times 10^3 k_2 - 2.63 \times 10^{-3} \quad (3-18)$$

$$k_3^{\theta_{exp}=0.57} = 2.96 \times 10^3 k_2 - 2.16 \times 10^{-3} \quad (3-19)$$

これら (3-18) 及び (3-19) 式は Fig. 3-10 に点線で示すようにそれぞれ直線で表わされるので、実験 data 及び計算の際入る誤差を考慮するとこの二つの直線の間即ち斜線で示した範囲に入る値として  $k_2$ ,  $k_3$  を決定出来る。こうして求めた  $k_i$  の値は  $\theta_{exp}$  の値を用いながら、この場合と比べ誤差が少なく次のようになる。

$$k_1 = (9.3 \sim 8.3) \times 10^{-6} \text{ mole/g.min.atm}$$

$$k_2 = (8.5 \sim 9.7) \times 10^{-7} \text{ mole/g.min}$$

$$k_3 = (0.35 \sim 1.33) \times 10^{-3} \text{ mole/g.min.atm}$$

先に Marquardt 法で求めた値はこの値の範囲に入っており、妥当な値と言えよう。

・以上の結果は析出しに値の異なる parameter を含む時には、数学的 parameter optimization technique だけでなく実験 data による充分な検討が必要であることを示しており、今後同様の



手法で未知 parameter を決定するとき有用な知見となる。

### 3-4. 本実験の要旨及び結論

$MnO_2$  上での  $N_2O$  分解反応を過渡応答法によって研究した。応答曲線の解析の結果から  $N_2O$  は吸着酸素に占有されていない空の site 上で直接分解あるとした。反応の定常状態における酸素の吸着量はそのときの気相酸素分圧に対する平衡吸着量より多く、酸素の脱離が全反応に於て最も遅い過程であることを示唆した。得られた実験結果を基に妥当な分解機構を提出し、非線形 parameter optimization technique により各素反応の速度定数を決定した。求めた速度定数を用いて過渡応答曲線を simulate した結果、すべての実験結果に十分な精度で合致させることが出来た。

更に parameter optimization technique により決定された parameter の値に含まれる誤差について検討した結果、得られた parameter 中に桁違いに値の異なるものを含んでいるとき、それは他の parameter に比べ大きな誤差を含むことを示した。更にその場合の誤差を少なくする方法について考察した。

## References

- 3-1) Dell, R.M., Stone, F.S., and Tiley, P.F., Trans. Faraday Soc., 49, 201 (1953)
- 3-2) Amphlett, C.B., Trans. Faraday Soc., 50, 273 (1954)
- 3-3) Clark, A., "The Theory of Adsorption and Catalysis" Academic Press, Inc. (London) 344 (1970)
- 3-4) Krylov, O.V., "Catalysis by Nonmetals Rules for Catalyst Selection" Academic Press, Inc. (London) 188 (1970)
- 3-5) Engell, H.J. and Hauffe, K., Z. Elektrochem., 57, 776 (1953)
- 3-6) Winter, E.R.S., Discuss. Faraday Soc., 28, 183 (1959)
- 3-7) Rheume, L. and Parravano, G., J. Phys. Chem., 63, 246 (1958)
- 3-8) Tanaka, K. and Blyholder, G., J. Phys. Chem., 75, 1037 (1971)
- 3-9) Cutlip, M.B., Yand, C.C. and Bennett, C.O., A.I.Ch.E.J., 18, 1073 (1972), Pro. 5th Intl. Congress on Catalysis, 14-1 (1972)
- 3-10) Sato, A. and Koyama, S., Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan, No. 71, 79 (1974)

## 第4章 $MnO_2$ によるCO酸化反応

### 4-1. 緒言

$MnO_2$ によるCO酸化反応はその触媒が酸化物触媒のうちで非常に高い活性をもつという点で興味深く、多くの特に関連の研究者<sup>41)</sup>により古くから研究されてきたが、その反応機構に関してはまだ一致した結論が得られていない。その不一致の原因の一つとして Parravano<sup>42,43)</sup> が指摘しているように反応条件によって触媒の表面状態が変化しそれが触媒の作用機構を変えていることが予想される。例えば、酸化反応の場合その反応条件の変化により表面酸素の質的及び量的変化が起これらその反応への寄与が最も重要な因子の一つと思われる。

そこでこの章ではまず始めに4-2節で酸化物触媒の表面酸素種の量及び活性を調べる一つの方法として表面酸素の酸化力分布の測定を、及びその測定法としてKI法を提案するとともに、その方法が有効であることを50℃近傍でCO酸化反応下にある $MnO_2$ 触媒についてその分布の測定をし結果の解析から示した。次に0℃以下の低温域における $MnO_2$ によるCO酸化反応の構造を調べるため4-3節でこの方法を併用して吸着酸素種の性質及びCO酸化に活性な酸素種の決定を行ない、4-4節ではCO,  $CO_2$ の吸脱着に関して調べ、更にこれまでの結果をもとに反応機構を提案しその妥当性を応答曲線の解析から検討した。

## 4-ス. 表面酸素の酸化力分布とCO酸化活性との関係

### 4-ス-1. 従来の研究と本実験の目的

金属酸化物の表面活性酸素がその触媒活性と強い関係にあることは良く知られており<sup>4a~4b</sup>, その関係を定量的に結びつける試みはこれまで数多く報告されてきたが, 性質の異なる表面酸素種を定量的に測定し, それと触媒活性と結びつけることは容易ではない。近頃 Uchijima, Takahashi, Yoneda<sup>4c</sup> はその表面活性酸素種の触媒活性を知る1つの方法として“酸化力分布の測定”を提案するとともにその測定法としてKI法を開発し, 特定の反応には特定の酸化力をもった領域の表面酸素が活性であることを示唆し興味ある報告をした。しかしこの方法が一般的に使用出来るかどうかの充分な理論的及び実験的検討がなされていない点で問題がある。

そこでこの4-ス節では, KI法を酸化物触媒の表面酸素種の量及びその触媒活性を調べるための1つの方法として一般化することを目的に, CO酸化反応下にある $\text{MnO}_2$ 上の表面活性酸素の測定を通じて実験方法の確立及びその理論的検討を行った。更に全表面酸素量の決定方法の1つとしてhydrazine法<sup>4d, 4e</sup>を用いた。得られた結果を基に反応温度 $50^\circ\sim 150^\circ\text{C}$ におけるCO酸化に活性な酸素種を決定すると共にその反応機構を考察した。

#### 4-2-2. 実験方法

触媒としては第3章で用いたと同じ電解 $MnO_2$ の他に天然 $MnO_2$ （インドネシア産）を用いたが後者は前者に対する比較のためだけに使用した。したがって特に断わらない限り電解 $MnO_2$ に関する結果を示す。

ここで用いた試料の物性値に関しては Table 4-1 に示した。この触媒（粒径 60~80 mesh）を  $110^\circ C$ , 24時間  $O_2$  (20%) -  $N_2$  混合ガス流中で乾燥処理したものをデシケーターに保存し使用に供した。尚用いた触媒が室温で9型半導体であることをホール係数の測定より確認した。

$CO$  (99.73%  $CO$ , 0.04%  $O_2$ , 0.18%  $N_2$ , 0.03%  $H_2$ , 0.02%  $CO_2$ ),  $N_2$  は市販のものを  $CO_2$  を除去するために  $KOH$ -シリカゲル充填管を、及び除湿するために dry-ice-methanol trap を通して用いた。

反応器は内径 4.5 mm の石英管を用い 0.55 g の触媒を充填した。これを流動砂浴中に浸し反応温度を  $\pm 0.1^\circ C$  の精度で調節した。全ガス流速は特別の場合を除いて  $176 \text{ ml(NTP)/min}$  に保ち、ガス組成の変化は  $N_2$  を希釈ガスとして用いて行なった。全実験を通じて転化率は 0.05 以下で微分反応器の条件を満足した。

fresh 触媒の初期活性は高く、反応ガス導入後時間の経過とともにそれは中々、くり低下し 7~10 時間で定常状態に達するが、そのとき活性は初期活性の約 1/5 であった。こうして定常状態での反応速度を測定後、触媒を同じ反応ガス流中で  $170^\circ C$  まで急冷し、あぐに導入ガスを純  $N_2$  ガス流に切り換える。この  $N_2$  ガス流中にある触媒を Fig. 2-9 及び Fig. 2-10 に示した  $KI$  液

Catalyst	Mn Oxide stoichiometry	Impurity (wt%)				BET (m <sup>2</sup> /g)	Crystallographic Structure
		Fe	Ni	Co	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
Natural Mn Oxide	MnO <sub>1.95</sub>	3.62	2.5 x 10 <sup>-3</sup>	6 x 10 <sup>-3</sup>	-	74.3	Amorphous
Electrolytic Mn Oxide	MnO <sub>1.84</sub>	7 x 10 <sup>-3</sup>	-	-	0.96	30.8	Amorphous

Table 4-1. Nature of the Catalysts.

くは hydrazine 液反応槽に移し、既述の手順に従って表面酸素量を測定した。ここで KI 法及び hydrazine 法による濾液中には  $Mn^{+2}$  ion が溶出していることを、formaldoxime  $[(CH_2: NOH)_3 \cdot HCl]$  による呈色反応（アルカリ性液中の  $Mn^{+2}$  ion の存在で紅紫色を呈す。検出感度は  $0.05 \mu g$ ）で確認した。

一方、触媒の電導度の測定は直流法で行ない、その測定法は 2-2 節に詳述した通りであるが、2 枚の白金電極板の間には  $0.5 g$  の触媒を充填し、その活性が高いためそれ以外の触媒の附加充填は行われなかった。

#### 4-2-3. 実験結果と考察

##### (1). 気相雰囲気と反応速度

はじめに気相雰囲気の变化により反応速度がどのように変化するか明らかにするため、反応速度の酸素分圧及び CO 分圧依存性を調べ、結果を電解  $MnO_2$  の場合は Fig. 4-1(a) 及び Fig. 4-2 (b) に、天然  $MnO_2$  の場合は Fig. 4-3 にそれぞれ示した。これらの図から明らかのように、両触媒の場合共に CO 酸化速度は全 CO 分圧範囲に於て CO 分圧に一次に依存したが、注目すべきことは、いずれの場合も反応温度及び酸素分圧に無関係に  $P_{CO} = 0.0855 \text{ atm}$  近傍で反応速度の異常な変化を示したことである。ここで反応速度が変化する CO 分圧を境に 2 つの領域を、それぞれ Fig. 4-1(a) に示したように領域 1, 2 と呼ぶことにする。

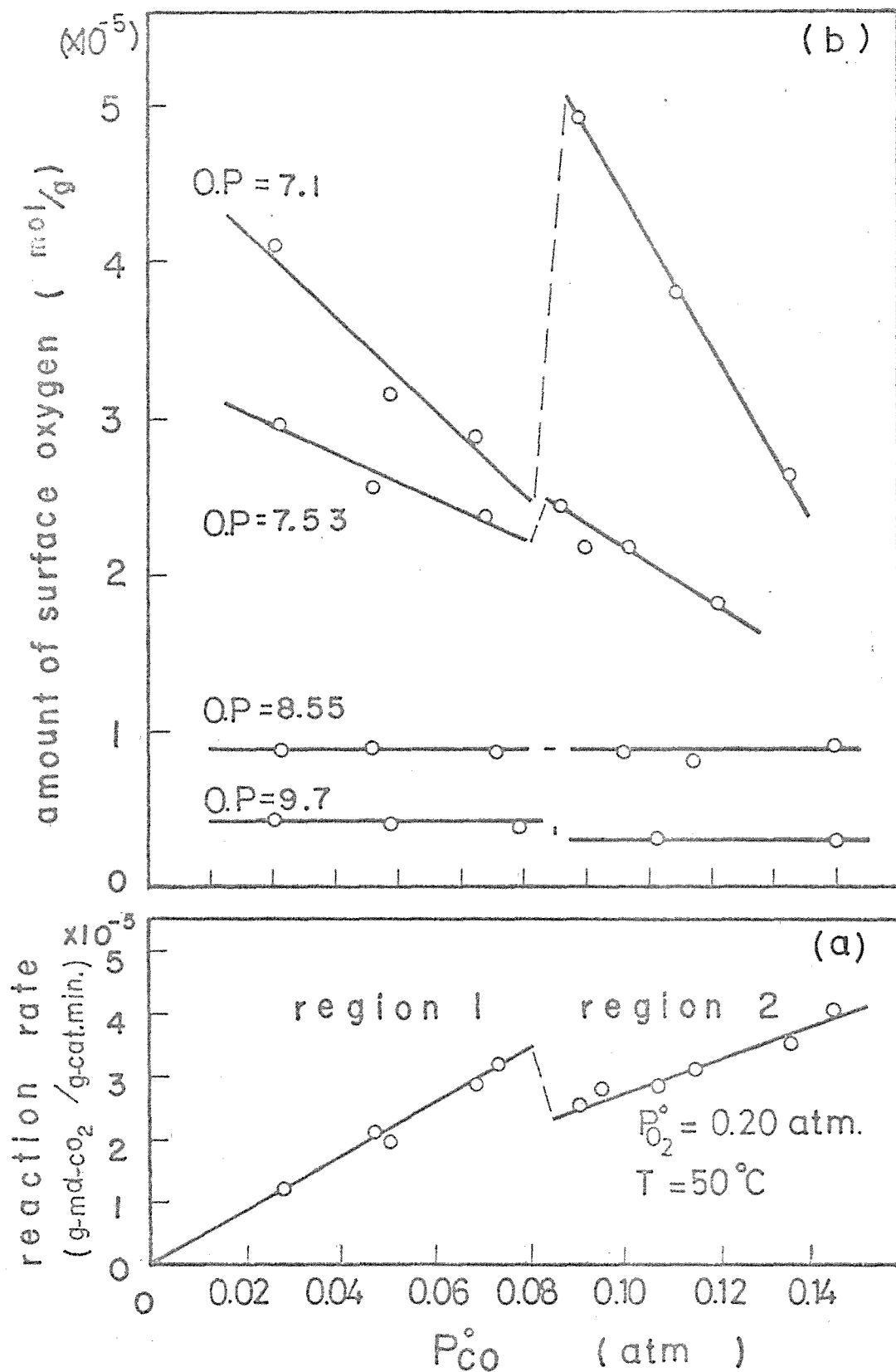


Fig.4-1: The amount of surface oxygen by the KI method and the rate of CO<sub>2</sub> formation as a function of  $P_{CO}^o$ .



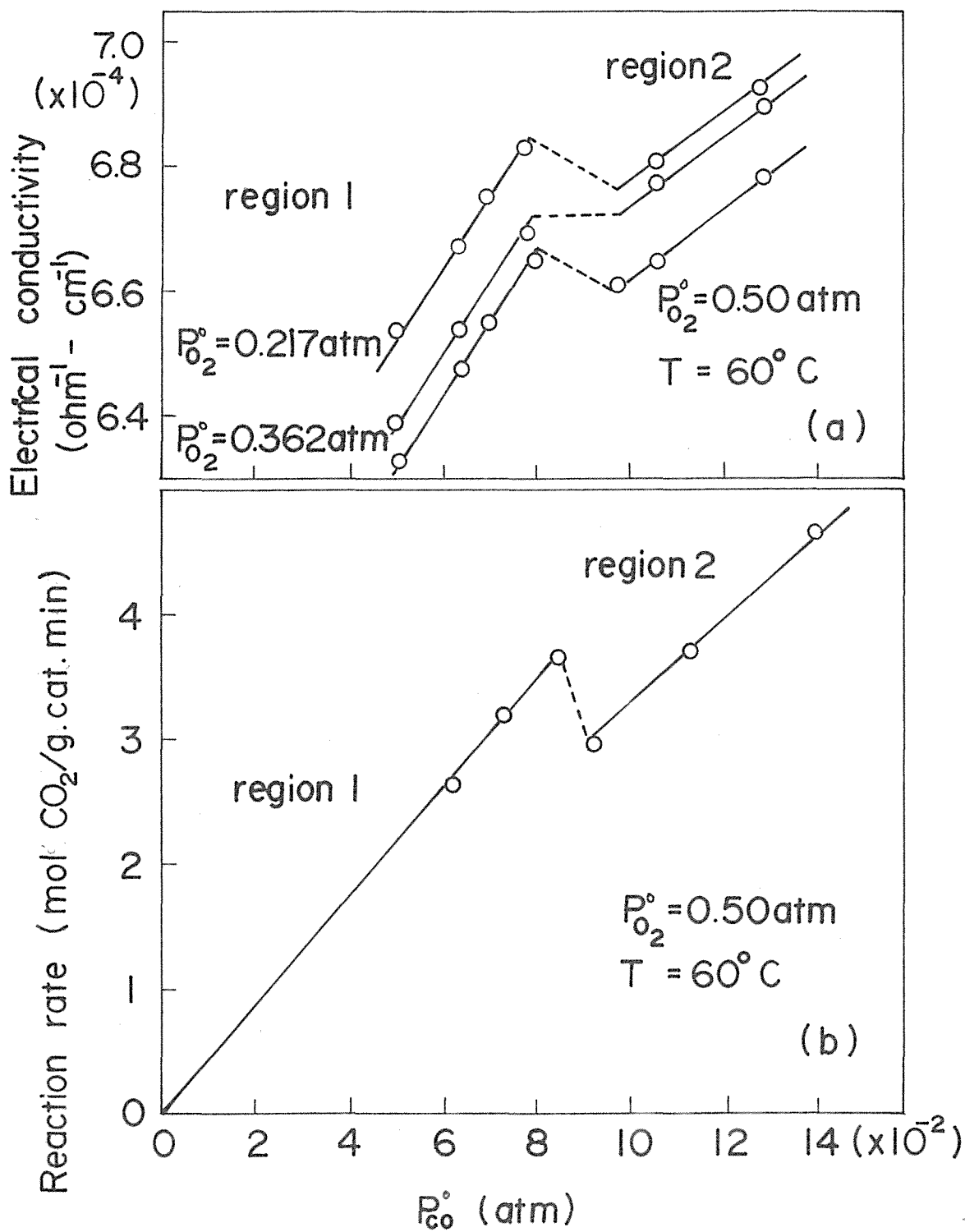


Fig4-2. The reaction rate and the electrical conductivity as a function of  $P_{CO}^\circ$ .

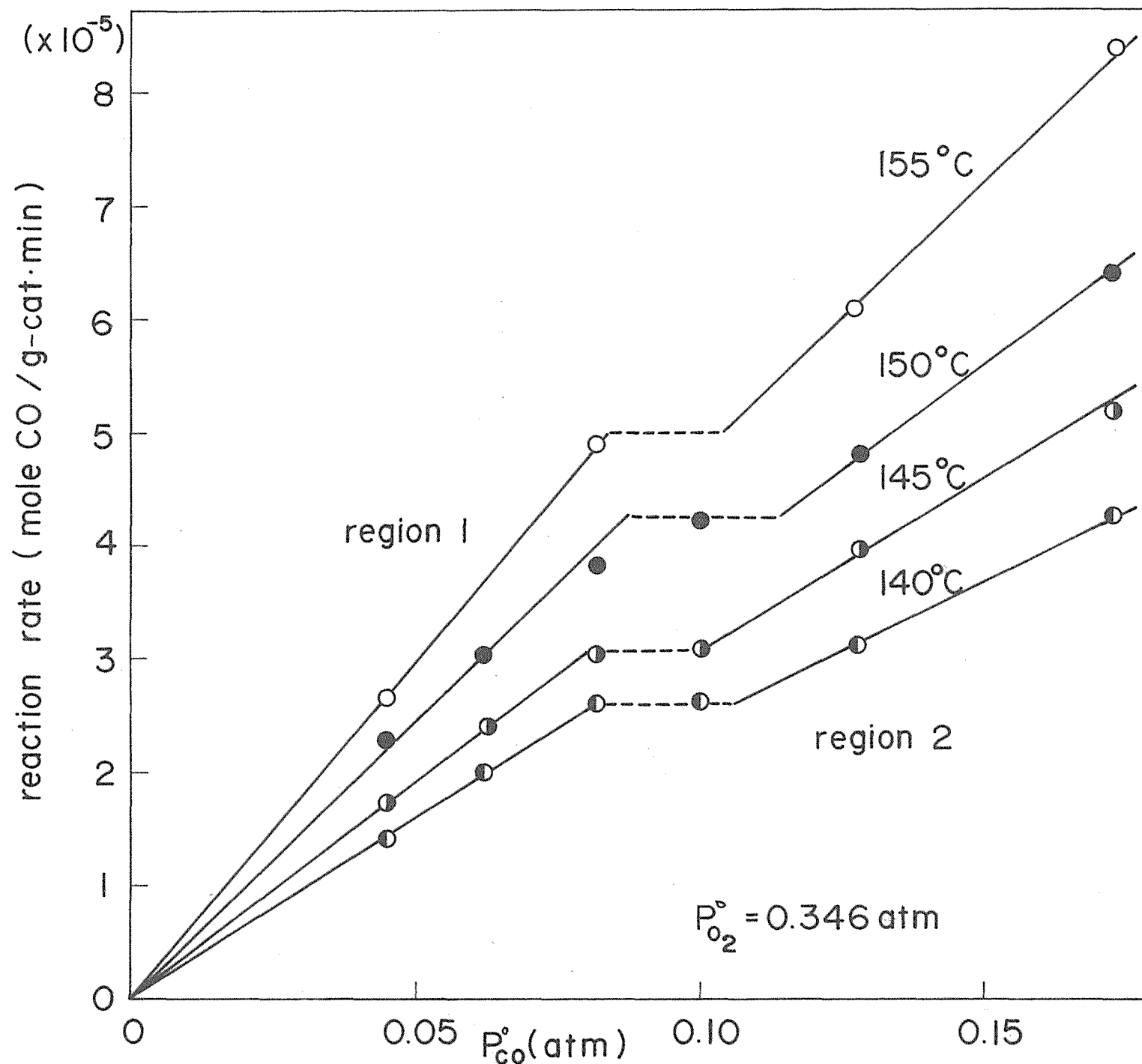


Fig.4-3. The reaction rate as a function of  $P_{CO}^o$  and temperature.

## (2) 反応下における触媒の酸化力分布及び電導度

CO酸化反応の定常状態下にあった触媒の表面酸素の酸化力分布を  $O_2$  及び CO 分圧を変えて KI 法及び hydrazine 法で測定し、結果をそれぞれ Fig. 4-1 (b) 及び Fig. 4-4 に示した。図から明らかなように、用いた全 CO 分圧の領域において、hydrazine 法及び KI 法の pH 7.1 及び 7.5 のいずれの場合も、得られた表面酸素量は CO 分圧が高くなるにつれて直線的に減少したが、反応速度が異常に変化する同じ  $P_{CO} = 0.0855 \text{ atm}$  近傍で不連続的な変化を示した。一方、KI 法の pH 8.55 及び 9.7 の場合の表面酸素量は、先に定義した領域 1, 2 のそれぞれの領域内では CO 分圧に無関係に一定値を示したが、pH 9.7 のときやはり同じ CO 分圧近傍で表面酸素量の不連続的な変化が認められた。このことについては後で詳しく議論する。

さてここで、KI 法により何故表面酸素の酸化力分布が測定出来るかも、以下に説明する。KI 法の場合には表面酸素の還元は次の反応によって行われる。



上の二つの反応の redox potential はそれぞれ次のように与えられる。

$$E_i = E_i^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2}{(a_{H_2O})} \quad (4-3)$$

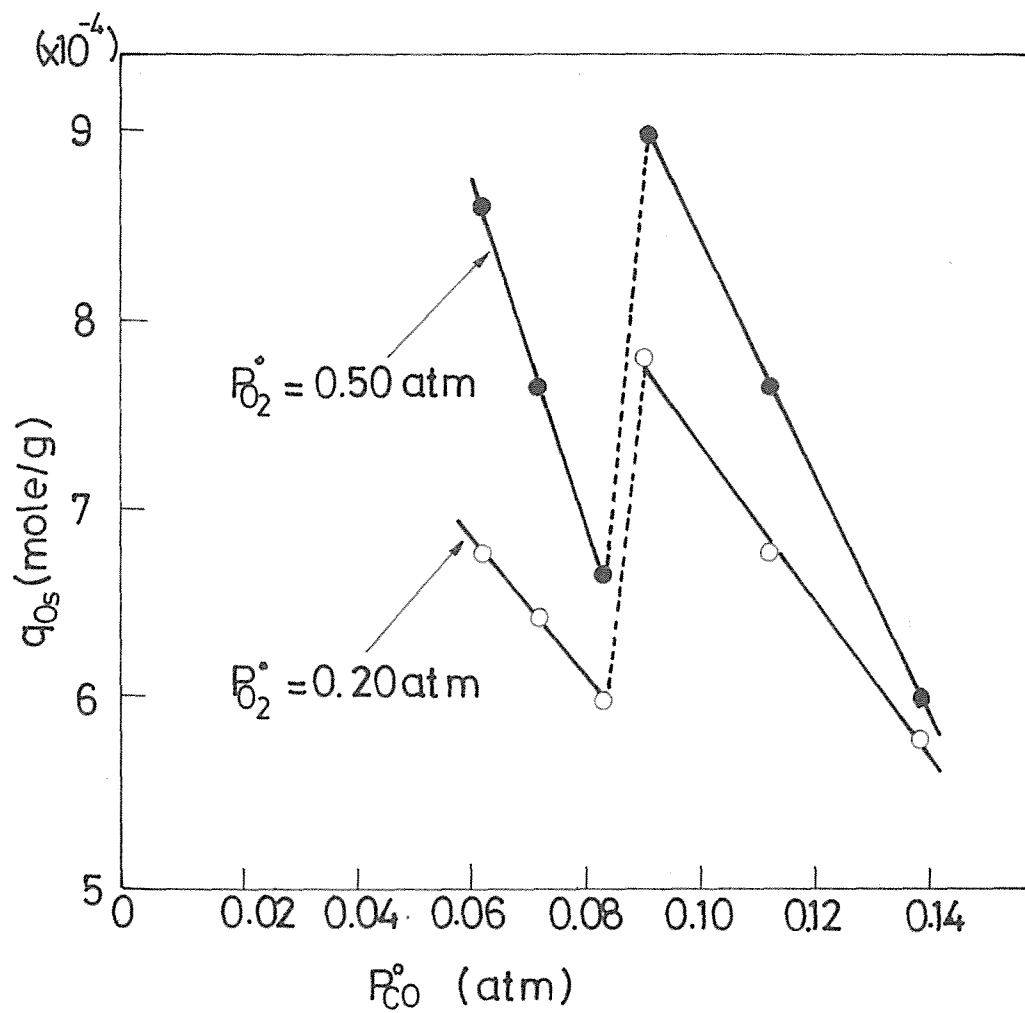


Fig.4-4. Plots of  $q_{0s}$  vs  $P_{C0}^{\circ}$  .

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{I_3})}{(a_{I^-})^3} \quad (4-4)$$

更に  $I^-$  による表面酸素還元の electromotive force  $E_r$  は次のよう  
に与えられる。

$$E_r = E_1 - E_2$$

$$= (E_1^\circ - E_2^\circ) + \frac{RT}{F} \left[ \ln(a_{O_2})^{1/4} + \ln a_{H^+} - \ln \frac{(a_{I_3})^{1/2}}{(a_{I^-})^{3/2}} \right] \quad (4-5)$$

ここで  $a_{H_2O} = 1$  とした。

表面酸素種は、一般に活量又は酸化力に関して分布をも  
っていると考えられるので、 $E_r$  が正の値をもった表面酸素  
すべてが (4-1), (4-2) 式に従って還元されることになる。今ある  
 $a_{H^+}$ ,  $a_{I_3}$ ,  $a_{I^-}$  に対して  $E_r = 0$  を与える表面酸素の限界の活量  
を  $a_{O_2}^*$  と定義すると、 $a_{O_2}^*$  は (4-5) 式より次のように与えら  
れる。

$$-\ln(a_{O_2}^*)^{1/4} = \frac{F}{RT} (E_1^\circ - E_2^\circ) + \ln(a_{H^+}) - \ln \frac{(a_{I_3})^{1/2}}{(a_{I^-})^{3/2}} \quad (4-6)$$

この実験では  $(a_{I_3})^{1/2} / (a_{I^-})^{3/2}$  の値が一一定に保たれるような  
反応条件で行なっているので、(4-6) 式は次のように書き換え  
られる。

$$\log \left[ \frac{a_{O_2}^*}{a_{O_2}} \right]^{1/2} = pH \quad (4-7)$$

ここで

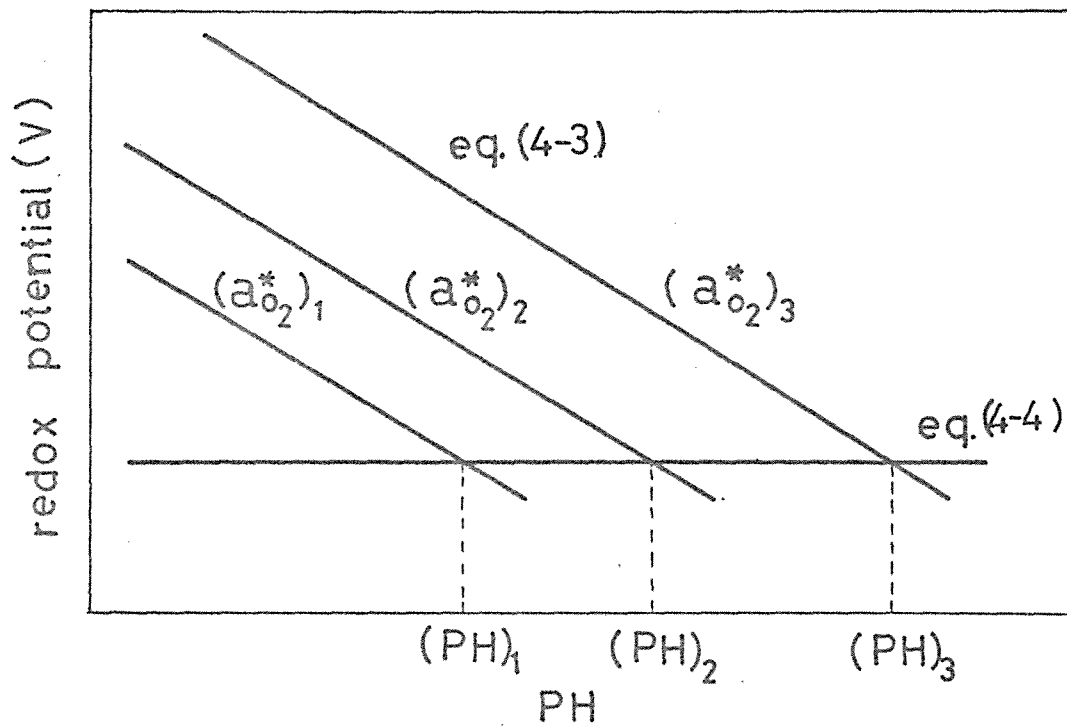
$$-\log (a_{O_2}^*)^{1/4} = \frac{1}{2.303} \frac{F}{RT} (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) - \log \frac{(a_{I_3^-})^{1/2}}{(a_{I^-})^{3/2}} \quad (4-8)$$

(4-7) 式中の  $a_{O_2}^*/a_{O_2}^{\circ}$  は、ある pH の KI 液における  $I^-$  ion により還元される限界の酸素の比酸化力 (relative oxidation power) に対応する。したがってある特定の pH で測定した表面酸素 ( $O_s$ ) 量は、その  $a_{O_2}^*$  よりも高い活量をもったものの全表面酸素量に等しい。これを模式的に図で説明したのが Fig. 4-5 である。例えば図中の (PH)<sub>1</sub> の KI 液で測定したときには、活量  $(a_{O_2}^*)_1$  よりも高い活量の酸素、したがって  $(a_{O_2}^*)_2$  や  $(a_{O_2}^*)_3$  の酸素もその測定量の中に含まれることになる。こうして測定された表面酸素量は必ず pH の低い値から高い値へ減少する曲線となるであろう。例えば fresh 触媒及び領域 1, 2 の触媒の表面酸素量を pH を色々変えて測定し  $\log [a_{O_2}^*/a_{O_2}^{\circ}]^{1/4}$  (今後便宜上 O.P. と呼ぶことにする) の関数として plot したとき、Fig. 4-6 に示したように pH の高い程その量が少なる右下りの曲線が得られた。

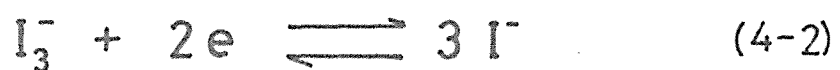
Fig. 4-6 の各曲線の図上微分を行えば、任意の酸化力をもった酸素がどれだけ存在するかという表面酸素の酸化力分布を求めることが出来るが、その結果を Fig. 4-7 に示した。

Fig. 4-7 の fresh 触媒の酸化力分布曲線は、表面酸素が O.P. = 9.5 を境に酸化力の高い領域と低い領域に分れて分布していることを示した。従ってこれを便宜上 O.P. = 9.5 より高い酸化力側の表面酸素を  $O_s^h$  及びそれより低いものを  $O_s^l$  と呼ぶことにする。先に Fig. 4-1 (b) に示したように  $O_s^l$  は  $P_{CO}$  に依存して変化するが、 $O_s^h$  は変化しないことから両者の性質が異なると考えられる。

同様の手順で酸化力分布曲線を O.P. 及び  $P_{CO}$  の関数として



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2}{(a_{H_2O})} \quad (4-3)$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{I_3^-})}{(a_{I^-})^3} \quad (4-4)$$

$$E_r = E_1 - E_2 = 0$$

$$\log \left[ \frac{(a_{O_2}^*)}{(a_{O_2}^\circ)} \right]^{1/4} = pH \quad (4-7)$$

where

$$-\log(a_{O_2}^\circ)^{1/4} = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{F}{RT} (E_1^\circ - E_2^\circ) - \log \frac{(a_{I_3^-})^{1/2}}{(a_{I^-})^{3/2}} \quad (4-6)$$

Fig4-5. Schematic diagram of the oxidation-reduction potential as a function of pH.

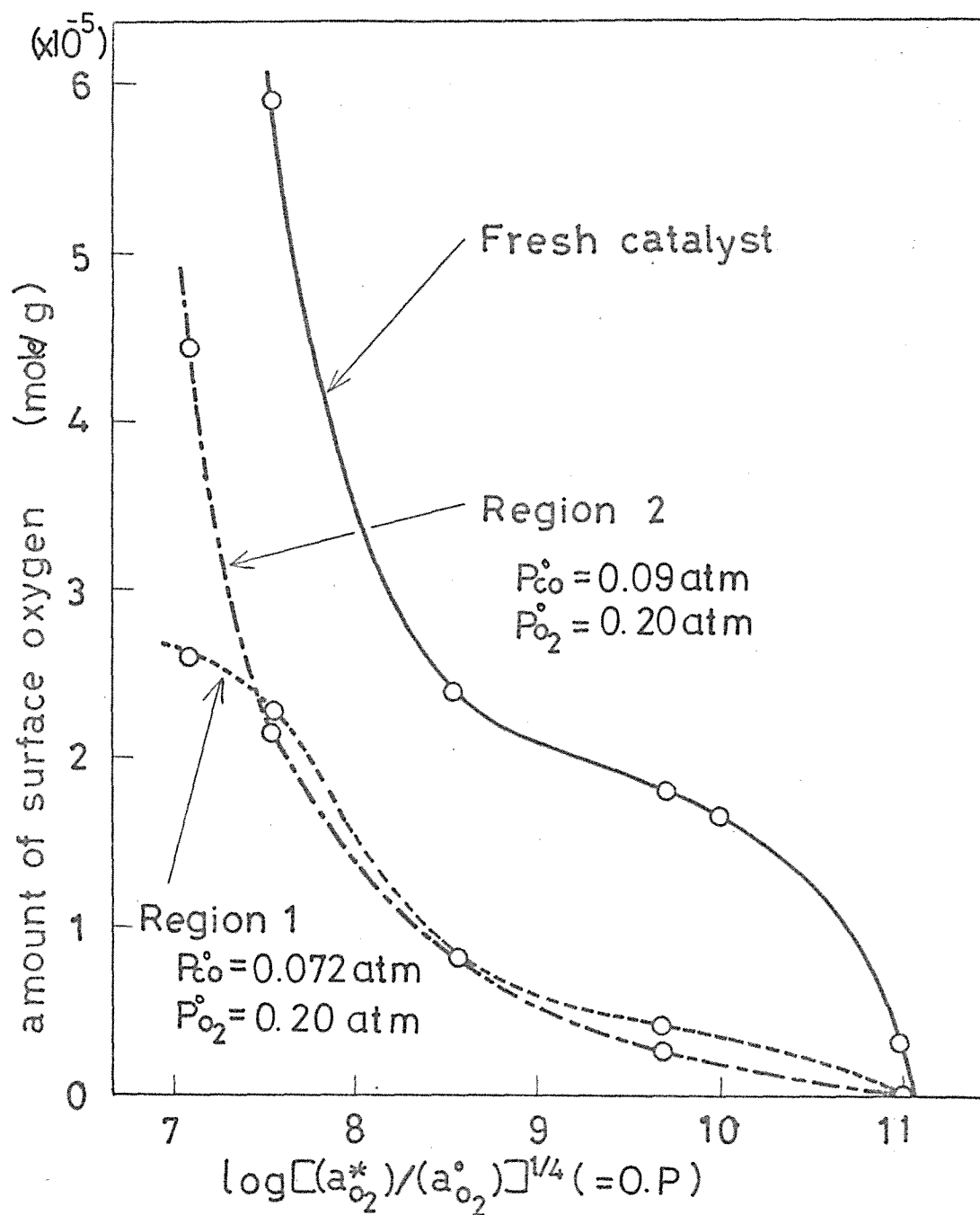


Fig4-6 The amount of surface oxygen of the manganese dioxide as a function of  $\log[(a^*_{O_2})/(a^{\circ}_{O_2})]^{1/4}$ .



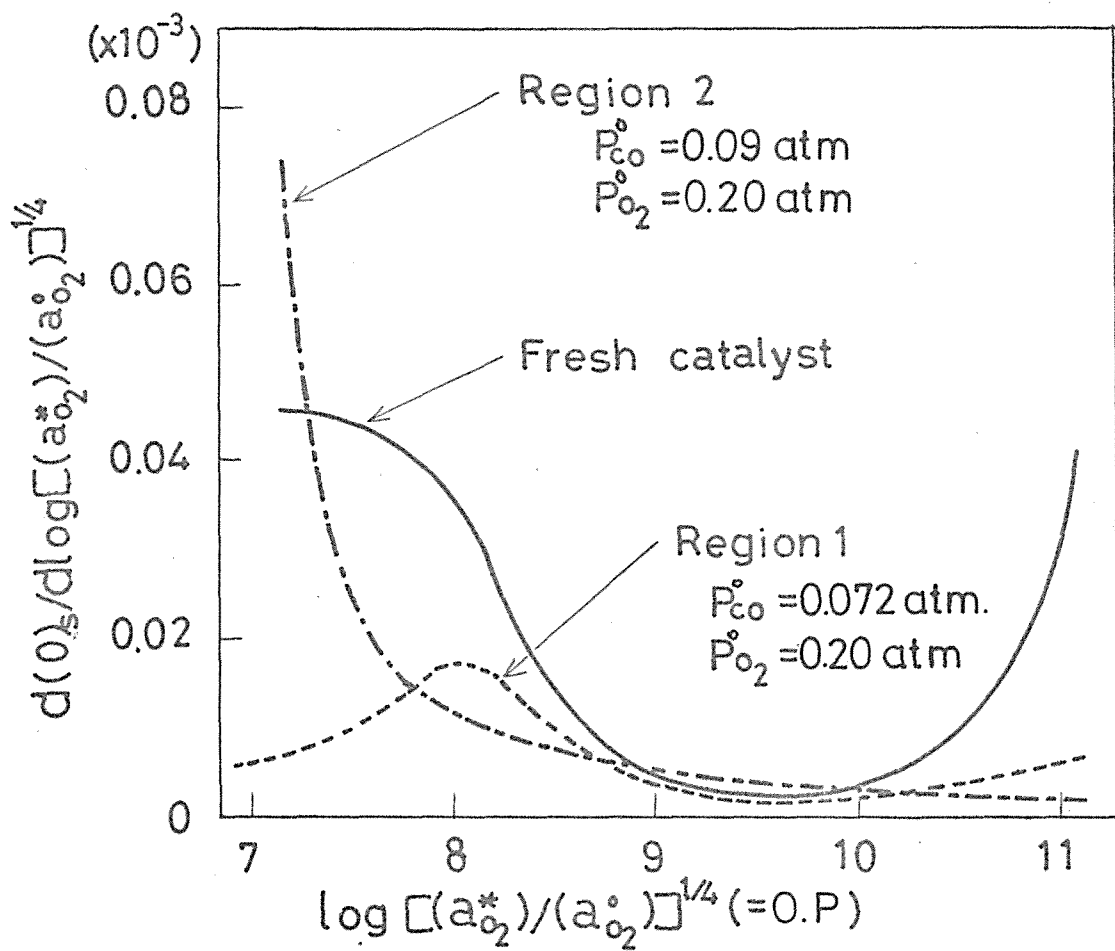


Fig4-7. Distribution curves of the oxidation power for the surface oxygen of the manganese dioxide.

求め、これを3次元表示したのがFig.4-8,及びFig.4-9である。  
両図の結果は反応下の表面酸素の酸化や析出がCO分圧の変化  
とともに著しく変化すること、及び $P_{CO}=0.0855 \text{ atm}$ において  
連続的に変化することを明らかに示している。

次にhydrazine法の場合について説明すると、このとき表  
面酸素の還元は次式の反応によって行われる。<sup>4-7,49)</sup>



この2つの反応の redox potential はそれぞれ次のように与え  
られる。

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2}{(a_{H_2O})} \quad (4-3)$$

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{N_2}) (a_{H^+})^4}{(a_{N_2H_4})} \quad (4-10)$$

したがって $N_2H_4(aq)$ による表面酸素還元の electromotive force  
 $E_r$ は次式のようになる。

$$\begin{aligned} E_r &= E_1 - E_3 \\ &= E_1^\circ - E_3^\circ \end{aligned} \quad (4-11)$$

但し、 $a_{H_2O} = a_{N_2H_4} = 1$  とする。

(4-11)式において、 $E_1^\circ = 1.226 \text{ V}$ ,  $E_3^\circ = 0.332 \text{ V}$ <sup>4-9)</sup> であるので  $E_r =$

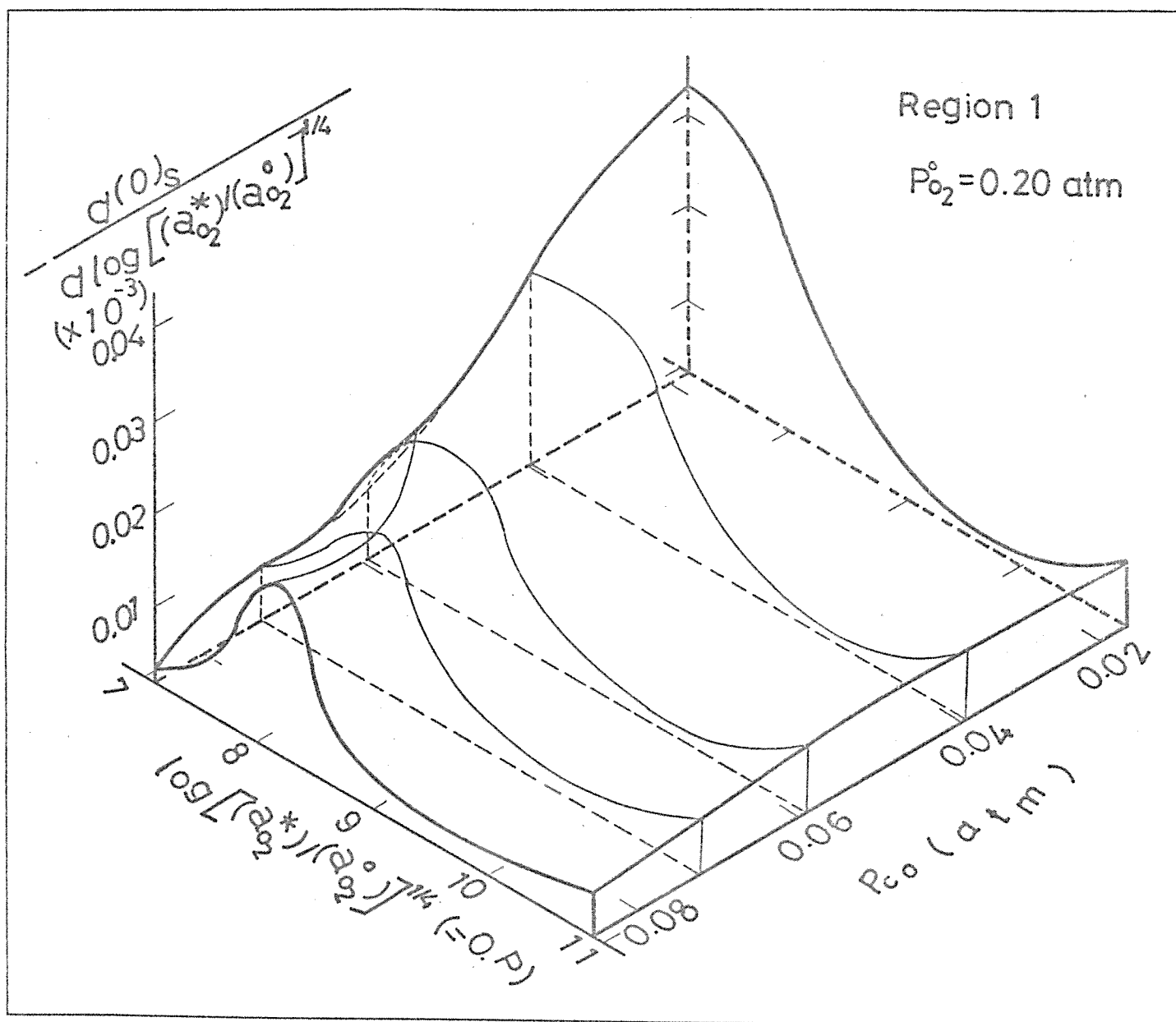


Fig.4-8. Distribution surface of the oxidation power for the surface oxygen.

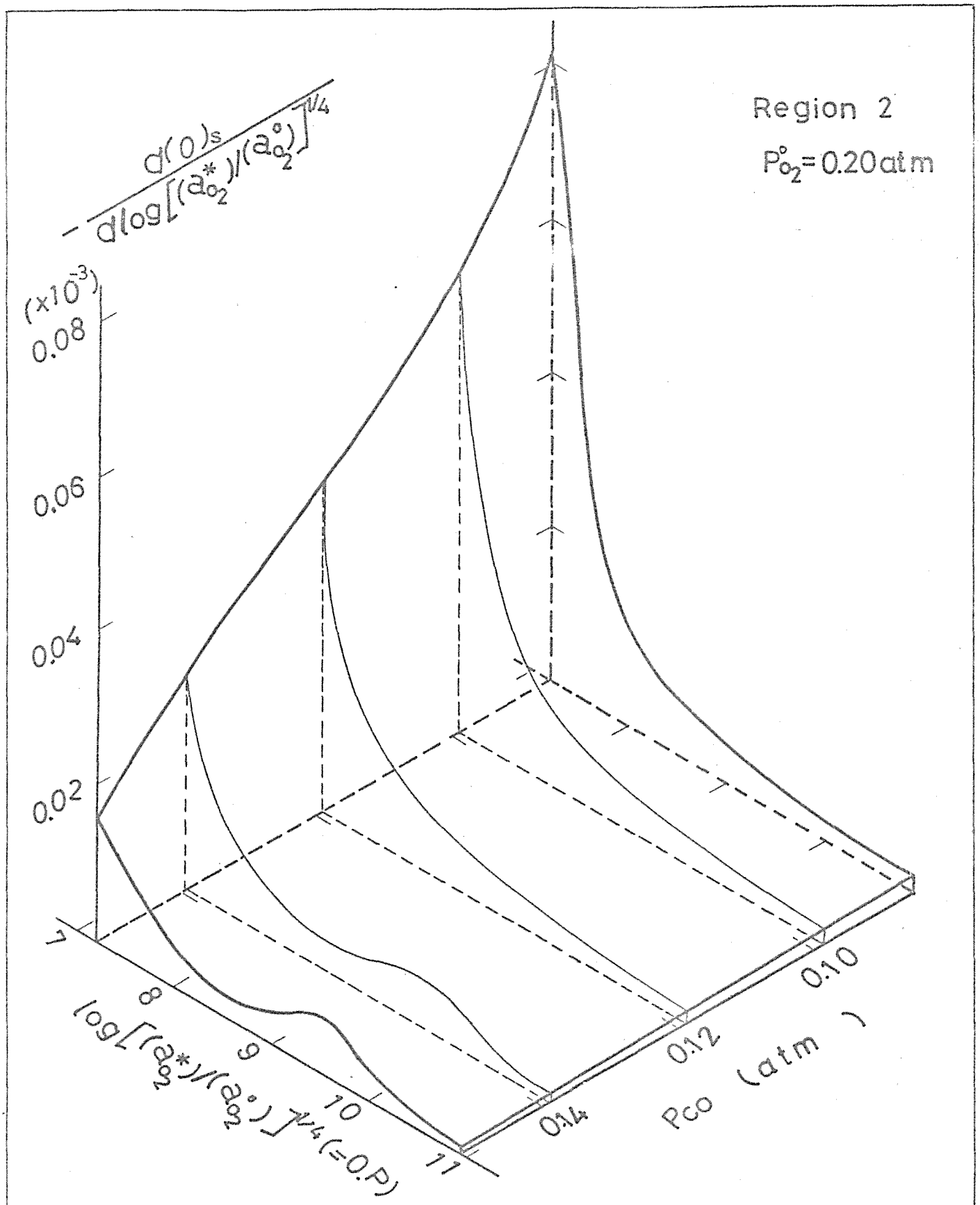


Fig.4-9.

Distribution surface of the oxidation power for the surface oxygen of the manganese dioxide.

1.558V. となり  $E_r$  は pH に無関係に一定値をとる。

この結果から先に述べた KI 法の場合と比べると分るように、この hydrazine 法では pH を変えても酸化力分布は測定出来るが  $E_r = 1.558V$  で還元される全酸素量が 1 点だけ測定されることになるが、その還元力は KI 法に比べてずっと高く、その中には先に述べた KI 法により測定された  $O_s^h$  及び  $O_s^l$  すべてが含まれる。今 KI 法で決定した  $O_s^h$  以外の hydrazine 法で測定される表面酸素を  $O_s^l$  とすると、Fig. 4-1(b) と Fig. 4-4 に示したそれぞれの値のおおよその比較から、 $O_s^h$  の量は  $O_s^l$  のそれに比べ 1/100 以下で非常に少なく触媒表面の大部分は  $O_s^l$  で占められていると言えよう。

一方反応の定常状態下にある触媒の電位を  $CO$  及び  $O_2$  分圧を変えて測定し、結果を Fig. 4-2(a) に示した。電位は  $P_{CO}$  の増加及び  $P_{O_2}$  の減少とともに増加するが、表面酸素量が急変する  $P_{CO} = 0.0855 \text{ atm}$  近傍でその値の著しい変化が認められた。 $O_s^l$  量の変化と  $P_{CO}$  の変化の比較からこの電位の変化には表面酸素の増減と関連があると推定される。

### (3) $CO$ 酸化に活性な酸素の決定

これまでに述べてきた表面酸素の酸化力分布からは  $CO$  酸化に活性な酸素はどの領域の酸素であるか分らない。ここではこの問題について検討する。

一般に  $MnO_2$  による  $CO$  酸化反応は水蒸気により強く阻害されることが知られているが<sup>(4)</sup>、この実験においても、 $CO$  酸化反応の定常状態下にある触媒に水蒸気を pulse で導入したとき、触媒層の温度上昇とともに著しい活性低下が観測された。

この結果は水の吸着熱が大きいこと<sup>410)</sup>、及び  $H_2O$  の  $CO$  酸化活性点への強い吸着<sup>411)</sup> を示唆している。そこでこの  $H_2O$  の反応阻害効果を  $CO$  酸化に活性な酸素を決める一つの方法として用いることにする。

任意の反応混合ガス中で反応が定常状態に達した後、触媒層の入口ガス流中に水を pulse で  $CO$  酸化活性がゼロになるまで注入し、この  $H_2O$  被毒を受けた触媒の表面酸素量を KI 法で測定した。領域 I 及び II におけるその測定結果を無被毒触媒の表面酸素量とともに Fig. 4-10 及び Fig. 4-11 にそれぞれ示した。二つの図における無被毒及び被毒触媒の表面酸素量の曲線の比較から、両図とも O.P. = 10.5 以上の高い酸化能力をもつに  $O_s^*$  が  $H_2O$  の被毒により消失あることを示した。これらの結果から、 $CO$  酸化に活性な酸素は O.P. 7.0-10.5 の  $O_s^*$  (ここでは  $O_s^{k*}$  と呼ぶことにする) であろうと考えられるが、この考えの妥当性は以下の実験結果からも示された。

Fig. 4-1 ~ Fig. 4-3 に示したように  $CO$  酸化反応速度は  $CO$  分圧に一次に依存するので、活性の異なる触媒の見かけの反応速度定数は容易に求められる。このとき同時にそれぞれの触媒についての  $O_s^{k*}$  量を測定し両者を plot すると Fig. 4-12 に示したように良い直線関係が得られ、 $O_s^{k*}$  の量が多い触媒ほど  $CO$  酸化活性が高いことが分った。この結果は  $O_s^{k*}$  が  $CO$  酸化に活性な酸素であることを強く示している。更にこの  $O_s^{k*}$  の量が Fig. 4-1 に示したように反応の定常状態において気相  $CO$  分圧に無関係に一定値を示すことから、気相酸素によるその再生速度は反応速度に比べ非常に速いと考えられる。

一方  $O_s^g$  の量が  $P_{CO}$  の増加とともに減少する傾向に関しては、これを説明するための十分な実験 data はないが、1つの考えと

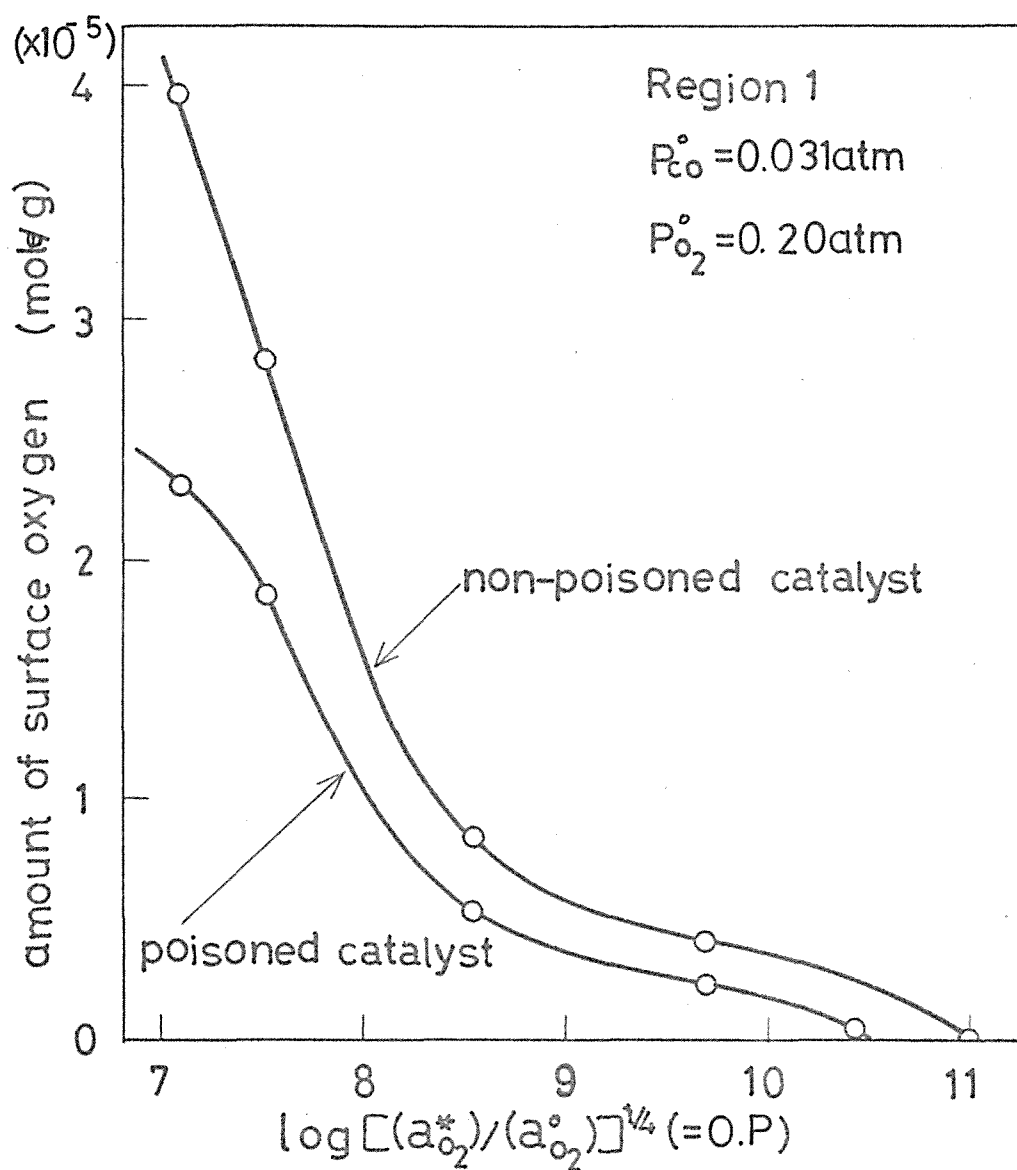


Fig.4-10. The amount of surface oxygen as a function of  $\log \left[ \frac{a_{\text{O}_2}^*}{a_{\text{O}_2}^{\circ}} \right]$  for the manganese dioxides poisoned and non-poisoned by  $\text{H}_2\text{O}$ .

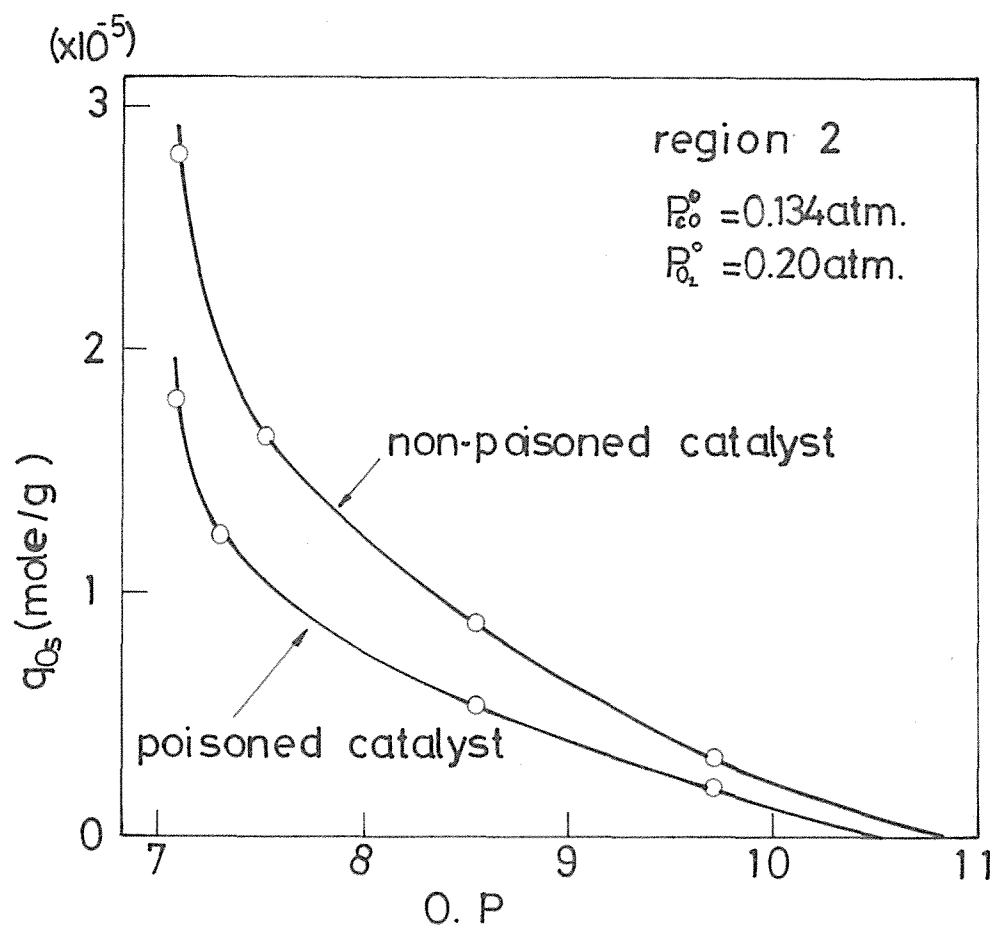


Fig.4-11. Variation of  $q_{O_2}$  by the adsorption of  $H_2O$ .



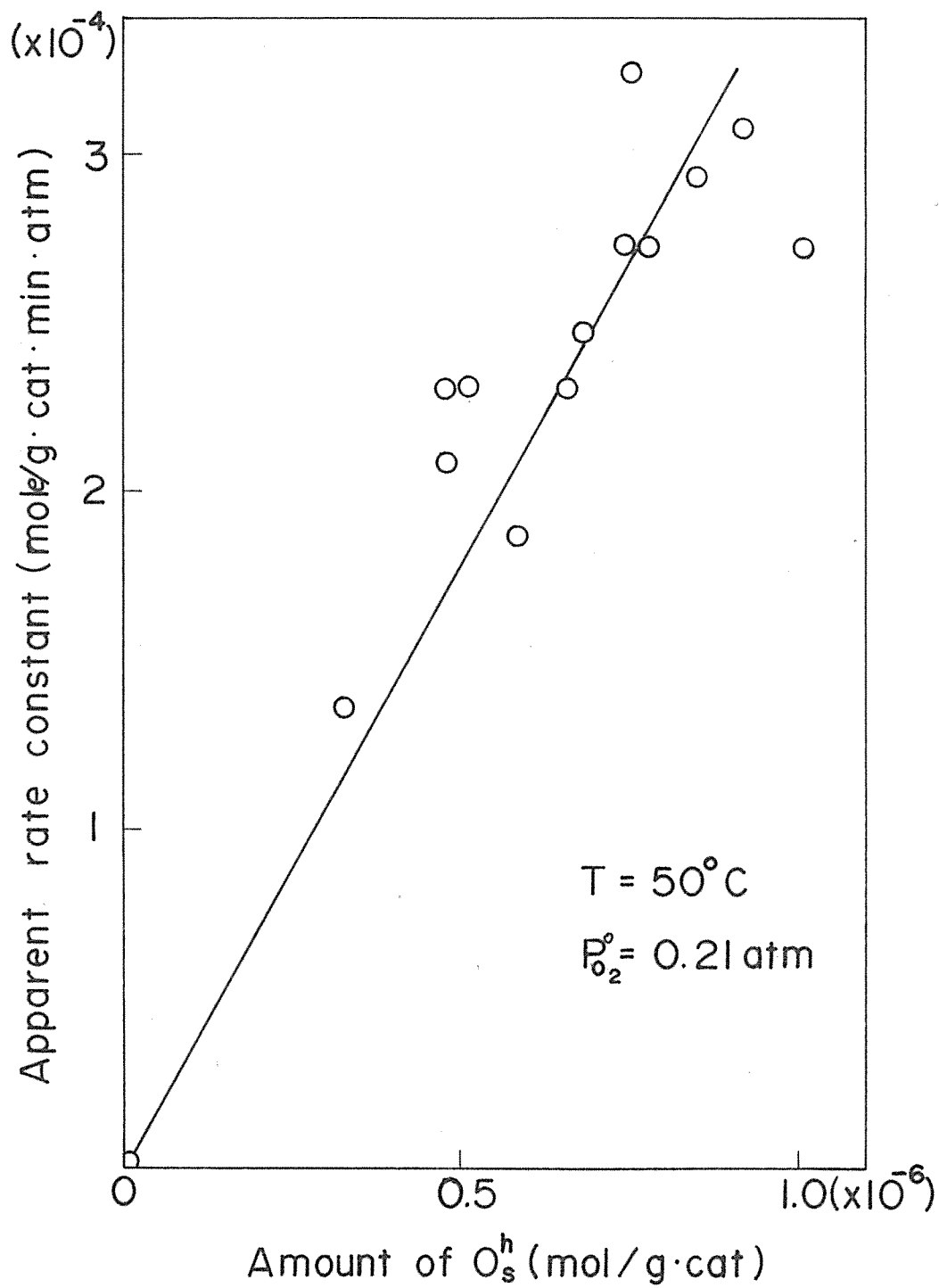


Fig.4-12. Linear relationship between the apparent rate constant and the amount of  $O_s^h$ .

して次のように説明される。 $O_s^e$ はCO酸化活性が小さいので、気相COとゆっくり反応し消失するが、気相 $O_2$ によるその再生速度も遅く反応の進行と共に次第にその量が減少するためと考えられる。したがって反応の定常状態では Roginskii 等<sup>(1)</sup>が $MnO_2$ によるCO酸化反応は表面反応と表面の還元反応の二つの過程が同時に起こっていると考えたと同じように、気相COと $O_s^{h*}$ との速い反応と気相COと $O_s^e$ との遅い反応とが同時に進行していると考えられる。このとき後者の反応速度は遅いためその全反応速度への寄与は非常に小さく、反応速度は前者によってのみ支配されている。

#### (4) $O_s^{h*}$ 及び $O_s^e$ の性質

これまでの実験結果から $O_s^{h*}$ はCO酸化に活性であり $O_s^e$ は、それが非常に小さいことが示されたが、ここではそれぞれの酸素種の表面との結合の強さ及びそれらがイオン化しているかどうかについて調べる。

まずはじめに酸素-表面の結合の強さについて明らかにする。既に Kasahara, Zuercher<sup>(2)</sup>が $MnO_2$ 表面に弱く吸着したCO酸化に活性な酸素と強く吸着した高温で $O_s^e-O_s^{h*}$ 交換反応に活性な酸素の二種類存在あることを示唆したが、これらと著者が見出した酸素種 $O_s^{h*}$ 及び $O_s^e$ とがどのような対応があるか興味ある問題である。ここではそのために昇温脱離法を用いた。

fresh触媒を石英反応器に充填し、 $N_2$ ガスを流しながら任意の温度で20~190℃に調節してある流動砂浴に浸す。目的温度で $N_2$ 気流中で2時間加熱処理した後そのガス流中の酸素1%に急速にKI法で表面酸素量の測定を行なった。処理温度

による表面酸素量の変化を積分曲線で Fig. 4-13 に示した。図から明らかなように、表面酸素量は  $N_2$  気流中での処理温度の上昇とともに減少した。これは加熱処理により表面酸素が脱離したことを示している。更に Fig. 4-13 に示した曲線を O.P. = 10.5 を境に  $O_s^e$  と  $O_s^{ht}$  の二つに分け、それぞれの量が温度上昇と共にどれだけ減少したかを、それぞれの  $20^\circ C$  のときの量に対するパーセントで求め、これを処理温度に対して plot し直すと、Fig. 4-14 のような形態の全く異なる二つの曲線が得られた。Fig. 4-14 の曲線 1 から  $O_s^e$  は  $150^\circ C$  以下の加熱により容易に脱離する弱く吸着している酸素 60% と、 $200^\circ C$  でも脱離しない強く吸着している酸素 40% の二種類から構成されていて、表面一酸素の結合エネルギーに関して平均であることを示した。

一方  $O_s^{ht}$  は Fig. 4-14 曲線 2 から分るように  $100^\circ C$  近傍から脱離が開始して、 $150^\circ C$  近傍でそれは急激となり  $180^\circ C$  では約 70% が脱離することから、先に述べた  $O_s^e$  に属される二種類の酸素と比較するとき、その大部分が吸着の強さで言えば強くも弱くもない中位の吸着酸素であると考えられる。この中位という言葉は曖昧な言葉で人によってその中味が異なると考えられるが、 $O_s^{ht}$  が CO 酸化に高い活性を示すことを考慮すると、これは Kasatkina 等が示唆した「弱い吸着酸素」に相当するものと思われる。

次に  $O_s^{ht}$  及び  $O_s^e$  がイオン化しているかどうか調べるため、既に Fig. 4-2(a) に示した反応中の触媒の電位度の測定結果について検討する。

Fig. 4-2(a) と Fig. 4-4 を比較すると、 $O_s^e$  の量と触媒の電位度のそれぞれの  $P_{CO}$  依存性が全く逆の傾向を示していることに気がつく。ここで用いた触媒は  $\gamma$  型半導体であること、及び後の 4-4 節で述べるように CO は吸着せず  $CO_2$  は中性で吸着すると

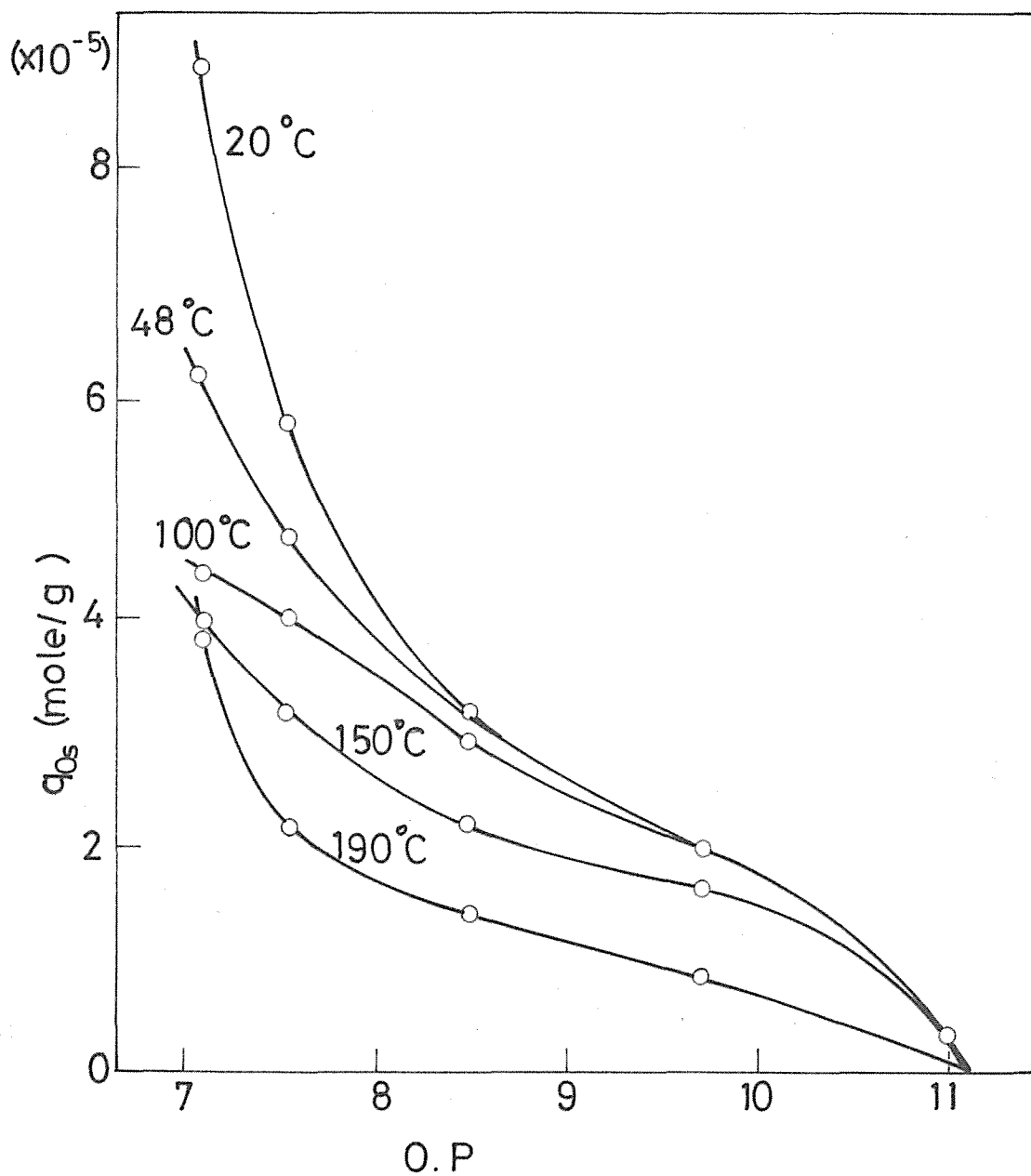


Fig.4-13. Variation of  $q_{0s}$  in  $N_2$  gas stream.

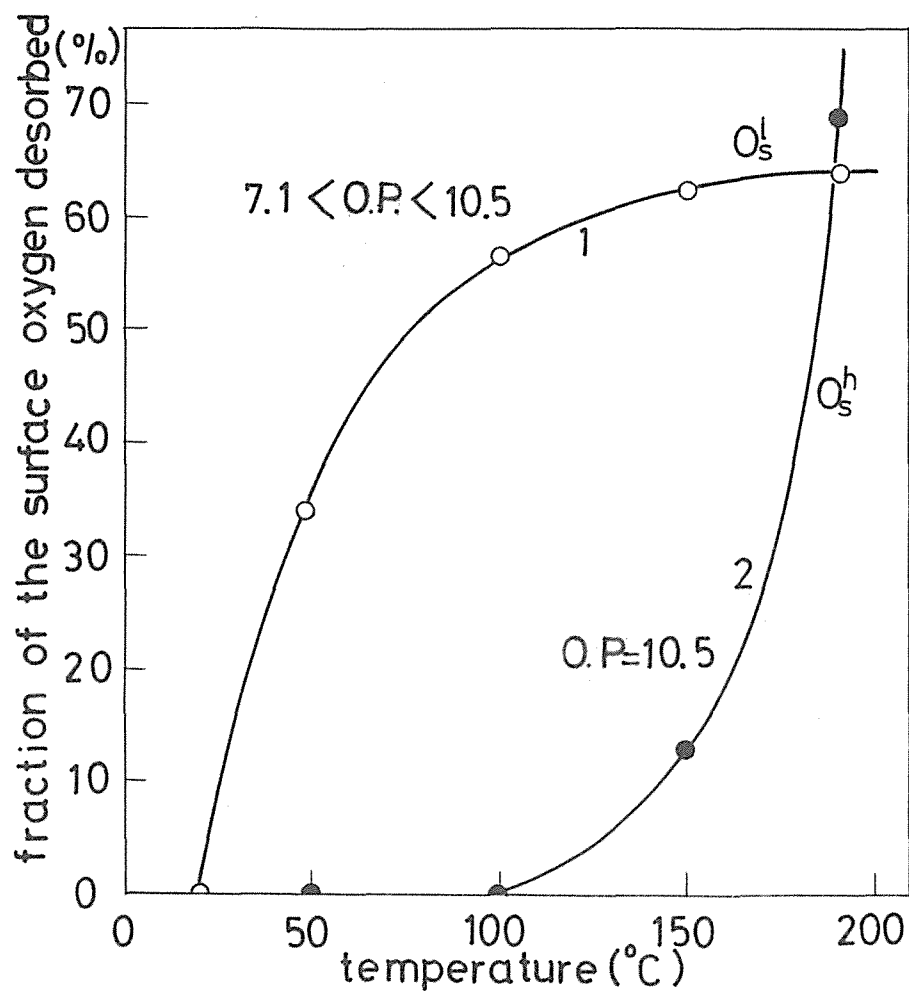


Fig.4-14. Desorption of the surface oxygen in nitrogen gas flow.

いう結果を考慮すると、Fig. 4-2(a)の $P_{CO}$ 増加に伴う $\sigma$ の増加は負にイオン化した表面酸素種の減少に対応すると考えることが出来る。このように考えると先に示したFig. 4-1(b)から、 $O_s^{ht*}$ の量は $P_{CO}$ に対して無関係に一定値を示すので、この $\sigma$ の増加は $O_s^{ht*}$ ではなくイオン化している $O_s^e$ の一部がCOとやっくりに反応して減少したことに起因していると言えよう。ここで一部としたのはFig. 4-4 a hydrazine法により求めた $O_s^e$ 量の $P_{CO}=0.085$  atmでの変化割合がFig. 4-2(a)に示した $\sigma$ のそれと比べて約10倍も大きいことによる。これは $O_s^e$ は性質の異なるものを含んでいて不均一であることを示すが、この考えは先に $O_s^e$ には表面との結合の強いものと非常に弱いものと2種類存在するとした昇温脱離法による結果と一致する。このときこのイオン化している酸素種は強吸着の酸素(例えば $O^2$ のような)に対応していると思われる。

一方 $O_s^{ht*}$ については、その量が少なく、この実験ではイオン化しているかどうか明らかではないが、後で4-3節で詳述するように0°C以下の低温ではイオン化していることが確かめられており、この結果が外挿出来るとすると50°Cにおいてもイオン化していると考えられるが、これによる $\sigma$ の変化への寄与は無視出来るであろう。

## (5) 反応下の触媒表面構造

先に述べたように hydrazine法により測定された表面酸素量は、その還元力が強いことから全表面(場合によっては表面層の)酸素量に相当すると考えられるので、反応の定常状態下におけるその測定値からそのときの触媒表面が酸化状態

にあるか還元状態にあるかを知ることが出来る。以下にそれを検討した。

はじめに fresh 触媒についてその全表面酸素量を hydrazine 法により測定した結果  $2.92 \times 10^{15} \text{ atm/cm}^2$  と求まった。今ここで fresh 触媒が  $\alpha\text{-Mn(OH)}$  と同様の orthorhombic 構造をもつと仮定すると、表面に存在する格子酸素量は  $1.49 \times 10^{15} \text{ atm/cm}^2$ <sup>(4-11)</sup> であり、この値は hydrazine 法で求めた値に比べ約半である。したがって用いた  $\text{MnO}_2$  において hydrazine 法で測定された酸素は表面層（もし表面が一層から順次 hydrazine 法により還元されるとすると約ス層に相当する）の酸素と考えられる。次に反応速度が急変する限界の  $p_{\text{CO}} = 0.0843 \text{ atm}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0.20 \text{ atm}$ ) における触媒についてその量を求めると Fig. 4-4 から  $2.34 \times 10^{15} \text{ atm/cm}^2$  であり、これは fresh 触媒のそれに比べ少なく約 20% の表面層の酸素を失っていることになる。ここで fresh 触媒の組成は  $\text{MnO}_{1.84}$  であることが分っているので、今 bulk と表面層と同じ組成をもつと仮定すると上で述べた  $p_{\text{CO}} = 0.0843 \text{ atm}$  触媒の表面層の組成は  $\text{MnO}_{1.47}$  となり、これは  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の組成に近い値である。これまでの議論は表面層についてではあるが、上の計算結果は  $p_{\text{CO}} = 0.0843 \text{ atm}$  近傍で表面構造が  $\text{MnO}_2$  から  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  へ変化する可能性を不唆している。このような構造変化に関して Mathieu<sup>(4-13)</sup> が  $\text{MnO}_2$  の CO による還元で容易に可逆的に  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  へ変化する事を X 線解析より確認しており、Saito<sup>(4-14)</sup> は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  へ  $\text{O}_2$  を吸収させることにより結晶構造が  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  から  $\text{MnO}_2$  へ容易に変化すること及び CO 酸化活性は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  より  $\text{MnO}_2$  の方が高いことを示した。これらの結果及び著者の結果から、 $p_{\text{CO}} = 0.0855 \text{ atm}$  における反応速度及び表面酸素量の異常な変化は表面構造の変化（領域 1 では  $\text{MnO}_2$ ，領域 2 では  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の構造をもつ）に起因している。

と考えられる。この推論と Klier<sup>4,15)</sup> の議論“低酸化状態にある酸化物ほど表面-酸素の結合エネルギーは大きい”を用いると、領域1から2へ変る点で  $O_s^e$  量が急増する理由は、高酸化状態の  $MnO_2$  から低酸化状態の  $Mn_2O_3$  へ構造変化したため表面-酸素の結合エネルギーが大きくなって、気相酸素から表面層への酸素のとりこみが増大したことによるとしてうまく説明出来る。これまでの考えに従えば、 $O_s^e$  はCO酸化の活性は非常に小さいが、触媒の表面構造を規定している酸素であると推定される。

次にこの二つの表面構造間の移行速度について調べるため領域1, 2 に与えるCO濃度のstep変化に対するCOの転化率及び  $O_s^{st}$  及び  $O_s^e$  の量の変化を同時に追跡した。今、領域1の反応ガス流 ( $P_{CO} = 0.033$ ,  $P_{O_2} = 0.21$ ,  $P_{N_2} = 0.753$  atm) で定常状態になった後、この反応ガス流を領域2のガス流 ( $P_{CO} = 0.102$ ,  $P_{O_2} = 0.21$ ,  $P_{N_2} = 0.688$  atm) にstep変化させた場合についての結果をFig. 4-15に示した。COの転化率はFig. 4-15(a)に示したように、最大値を通り、15分後に擬定常状態を示したが引き続きゆっくり単調減少し、75分後に新しい定常状態に達した。応答初期の overshoot の挙動は図中に点線でも示した触媒層の温度変化の挙動と一致するので温度上昇に起因していると考えられる。更に既に述べたように反応速度が  $P_{CO}$  に一次に依存することから、新しいガス組成下の定常状態における転化率は、Fig. 4-15(a)に示した擬定常状態のように初期の定常状態の転化率0.019と同じになるはずである。しかしながら、はじめの約15分までは  $MnO_2$  の構造をもった表面で反応が進行するので転化率は一時的定常値を示すが構造酸素である  $O_s^e$  がCOとの反応で減少し、20分後にはその表面構造を保つことが出来なくなり  $MnO_2$  から  $Mn_2O_3$



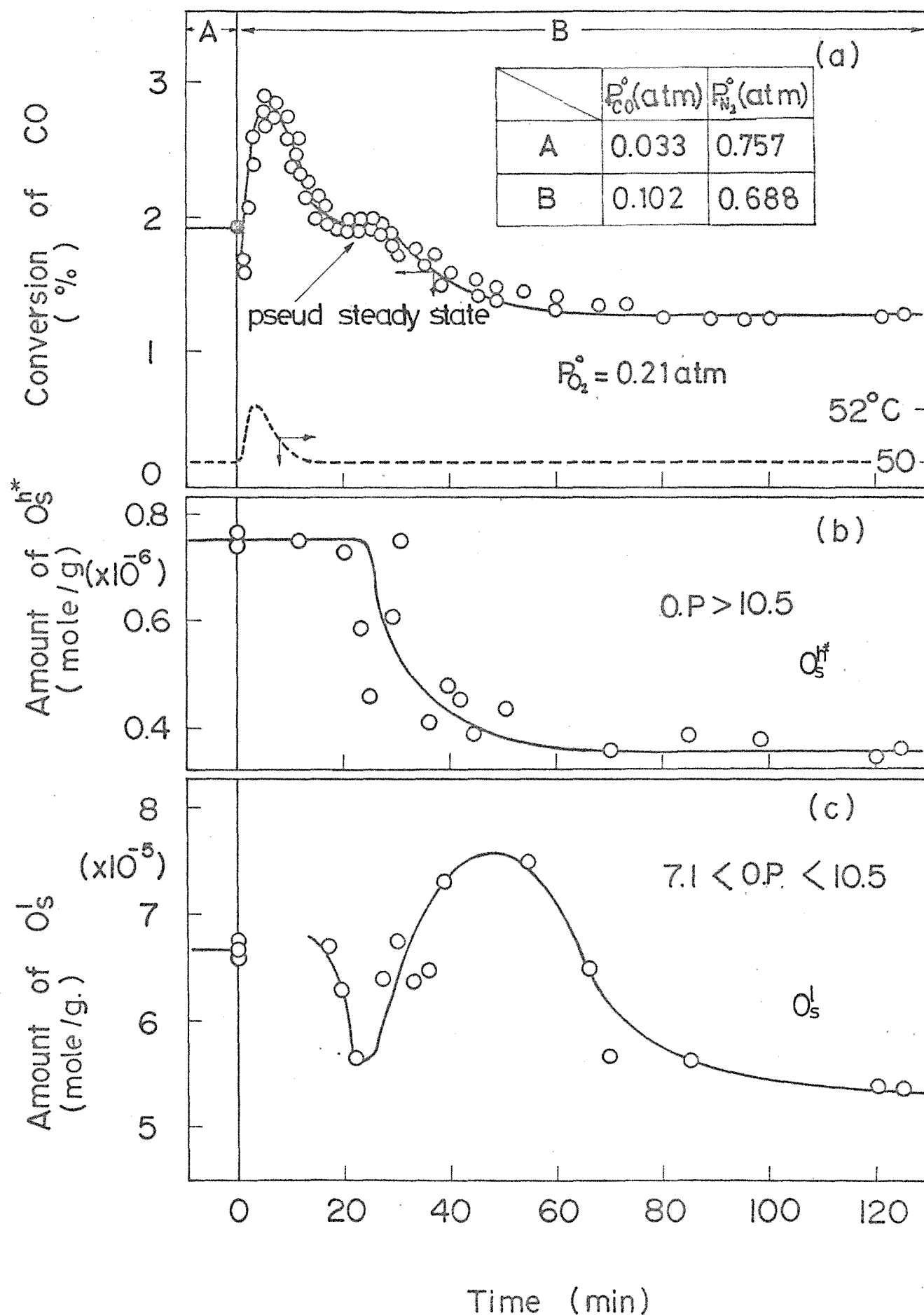


Fig.4-15. Response of conversion,  $O_s^h$  and  $O_s^l$  to step increase in partial pressure of carbon monoxide.

へや、くり変化あるため活性変化がおこり、転化率もその値で一定とならば再び次第に低下するものと思われる。この転化率の20分以後の応答と Fig. 4-15(b) の同じ経過時間における  $O_s^{ht}$  の量の応答の挙動と比較すれば明らかにより、 $O_s^{ht}$  の量の減少に伴って CO の転化率の減少を示した。この結果は  $O_s^{ht}$  が CO 酸化に活性であるという先の結論と一致する。したがってこれらの結果はこのよりの CO 濃度変化に伴う表面の構造変化には充分な時間を要することを示している。

一方  $O_s^l$  の量の応答も  $O_s^{ht}$  と同様の手順で同時に色研したが、結果を Fig. 4-15(c) に示したように CO の転化率の応答 (Fig. 4-15(a)) とは全く無関係の挙動を示した。この結果は  $O_s^l$  の CO 酸化活性が低いというこれまでの考えを支持する。

これまでの結果を総合して考えると、 $O_s^l$ ,  $O_s^{ht}$  及び反応速度の CO 分圧依存性の挙動は次のように説明される。即ち CO 分圧が  $P_{CO}^0 = 0.0843$  以下の領域 1 のときには表面構造  $MnO_2$  上で反応がおこっており、このとき CO 分圧の上昇と共に  $O_s^l$  は CO とのゆっくりした反応で次第に消失するが反応速度を支配している  $O_s^{ht}$  の量はその再生速度が速いため一定値を保ち反応速度の CO 分圧に対する一次の依存性は保持される。次に CO 分圧を領域 2 の  $P_{CO}^0 = 0.0855$  にしたとき表面構造は  $MnO_2$  から  $Mn_2O_3$  へ変化すると共に、表面層への酸素の取り込みがおこり  $O_s^l$  は急増するが  $O_s^{ht}$  の site 量は減少するため全反応速度は低下する。更に CO の増加に伴い領域 1 の場合と同様に CO との反応による  $O_s^l$  の減少、そして  $O_s^{ht}$  の早い再生による一定値の保持が行われ反応速度は再び CO 分圧に一次に依存して上昇する。したがって領域 1, 2 の活性の違いは表面構造の変化による  $O_s^{ht}$  量の変化に起因していると結論される。この結論は領域 1, 2 の活性化エ

エネルギーが電解  $MnO_2$  の場合 22 (I 0.4) Kcal/mole 同じ値を示し、  
両領域の活性の違いは活性点の数の違いであるという先の結果と  
も一致する。

## (6) 反応機構

これまでの考察から 50 ~ 150°C における  $MnO_2$  上の CO 酸化反  
応機構を次のように考えた。



ここで  $S^*$  及び  $S$  はそれぞれ  $O_3^{R*}$  及び  $O_3^L$  の吸着 site である。  
先にも述べたように反応 (4-14), (4-15) は反応 (4-12), (4-13)  
に比べ非常に遅く全反応速度への寄与が小さいこと、更に  $O_3^{R*}$   
の再生速度が非常に速いと考えられることから全反応速度は  
次式で与えられる。

$$r = \frac{k_1 K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + K^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} P_{CO} \quad (4-16)$$

但し、 $K_1$ は反応(4-13)の平衡定数である。ここで $K_1$ の値は、  
これまでに述べてきたように領域1, 2で異なり前者の方が大  
きの値をとる。

(4-16)式に基づいて天然 $MnO_2$ の定常反応速度データを  
解析する。 $P_{CO}$ の $P_{CO}^{-1/2}$ に対するplotはFig. 4-16に示すように領域  
1, 2共に良い直線関係が得られた。更にこれらの直線の縦軸  
切片から求めた反応速度定数の $k_1$ に対するplot (Fig. 4-17)から  
その活性化エネルギーは領域1, 2共に16.5( $\pm 1.5$ ) Kcal/moleと  
得た。この両領域の活性化エネルギーの一致は先に述べた電  
解 $MnO_2$ の結果とも合致する。

#### 4-2-4. 本実験の要旨及び結論

酸化物触媒の表面酸素種の活性を調べる方法として"そ  
の酸化力分布の測定"を提案するとともにその方法の確立を  
行うために、CO酸化反応下にある $MnO_2$ の表面酸素の酸化力分  
布をヨード液による還元に基づくKI法、及び全表面酸素量を  
hydrazine液による還元に基づくhydrazine法で測定し検討した。  
得られたその酸化力分布曲線は気相雰囲気によって著しく変  
化するが、その形態から触媒表面には大別して酸化力の異な  
る2種類の酸素種が存在し、その1つは酸化力の高いもの $O_s^+$   
であり他はその低いもの $O_s^-$ であることを明らかにした。これ  
ら両酸素種の性質の違いを、反応中のそれらの量とCO酸化活  
性との関係及びそのCO濃度依存性、 $N_2$ 気流中でのそれらの昇  
温脱離及び反応中の触媒の電導度とそれらの量との関係を調  
べることによって検討した結果から、 $O_s^+$ はCO酸化に活性であ  
り、その気相 $O_2$ による再生速度は速く、表面におけるその吸

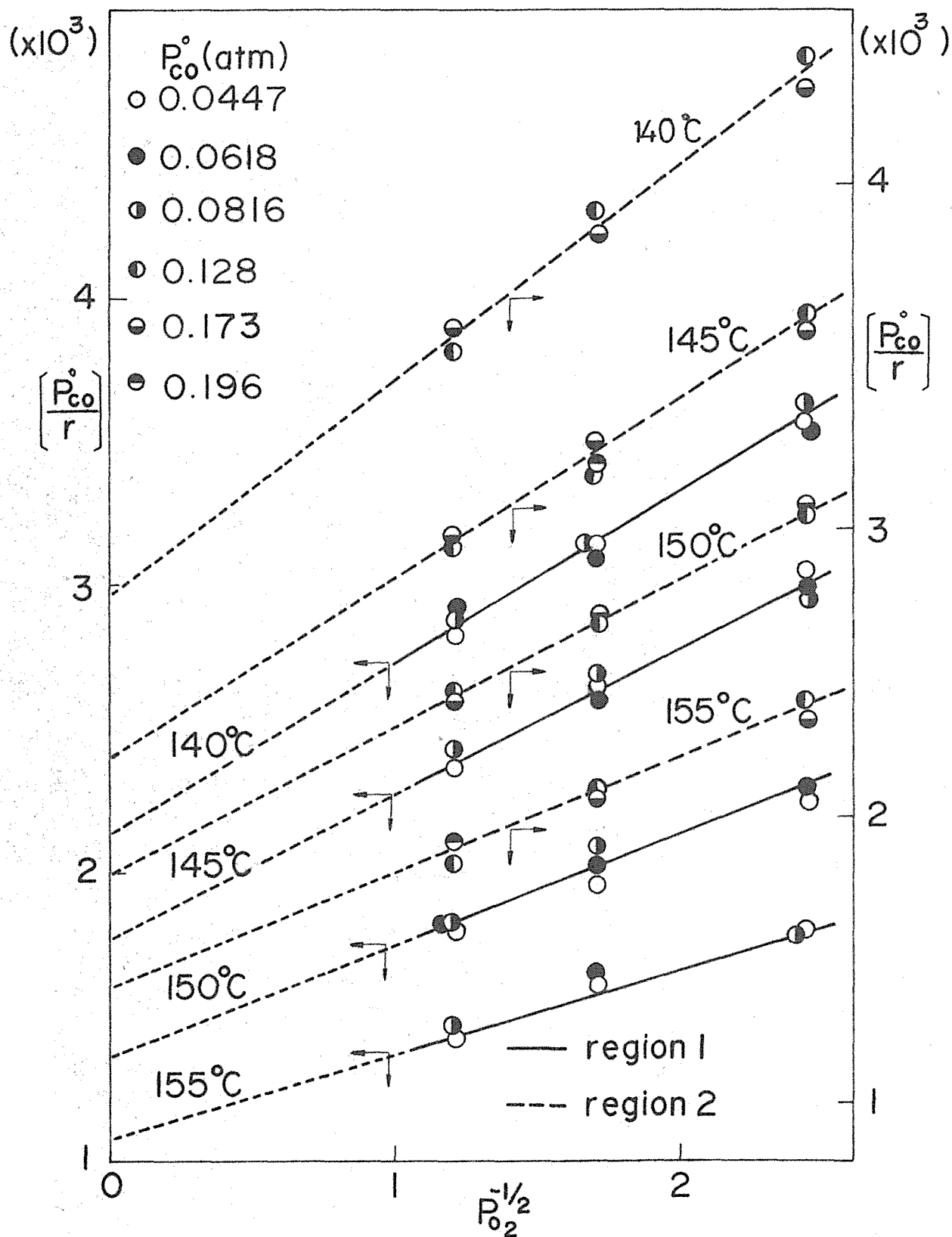


Fig.4-16. Plots  $(P_{co}^\circ/r)$  vs.  $P_{O_2}^{-1/2}$  (atm) at various  $P_{co}^\circ$  and temperatures.

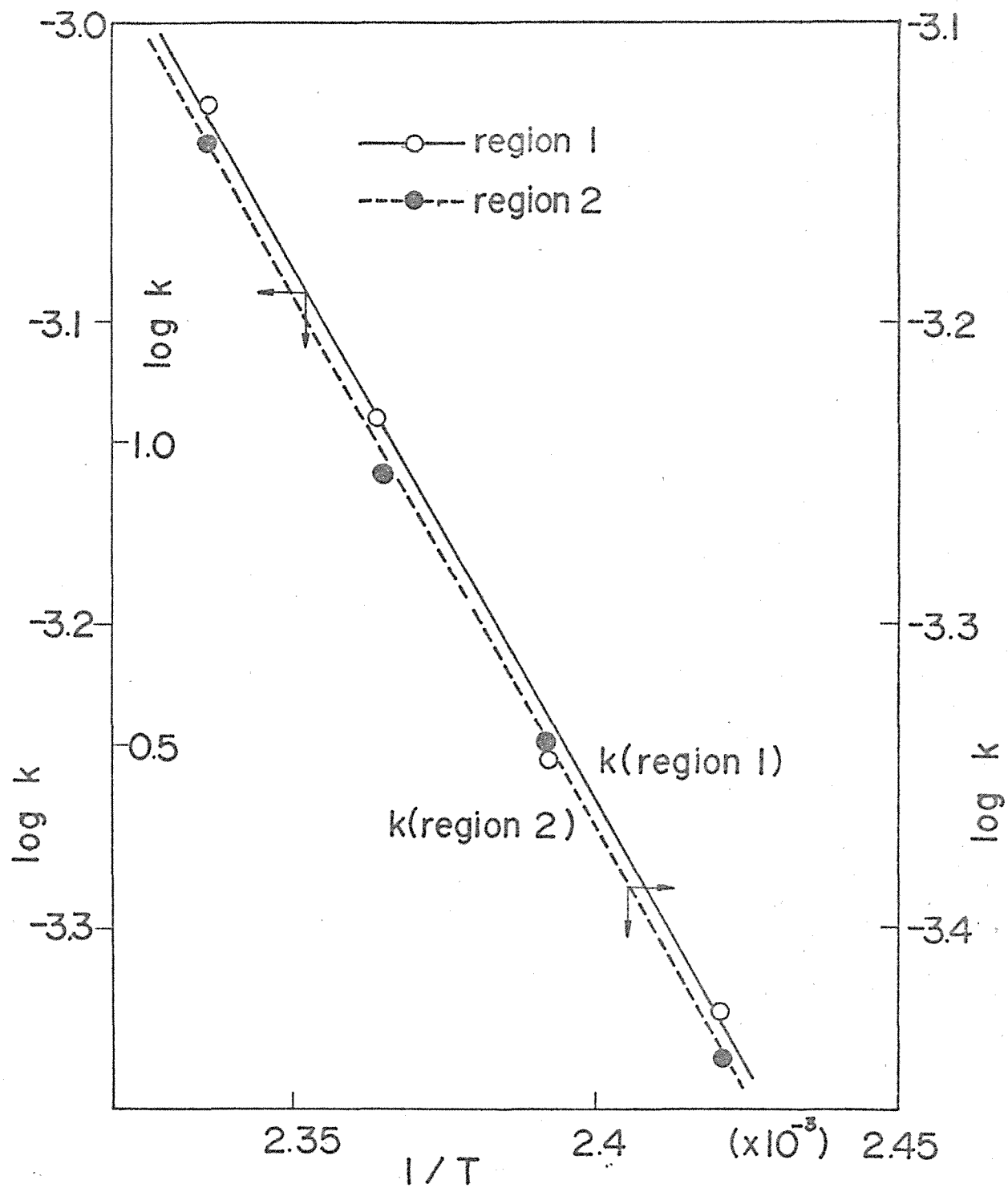


Fig 4-17. Plots of  $\log k$  vs.  $1/T$ ...

着の強さは中程度であることを示し、一方  $O_2$  は CO 酸化活性が非常に小さくその気相  $O_2$  による再生速度も遅いことを示唆した。

反応の定常状態における反応速度、表面酸素の酸化力分布及び触媒の電導度は共に  $P_{CO} = 0.0855 \text{ atm}$  の傍で不連続的な変化を示したが、これは反応機構の変化によるのではなく表面構造の変化に起因するとして説明出来た。

以上の結果から KI 法は表面酸素種の酸化力分布を測定する、及び hydrazine 法は全表面酸素量を測定する方法として充分な精度で使用出来ること、更に場合によっては得られた分布曲線の形態から表面構造の変化をも知ることが出来ることを示した。

### 4-3. 低温域におけるCO酸化に活性な表面酸素種の性質

#### 4-3-1. 従来の研究と本実験の目的

MnO<sub>2</sub>は0°C以下の低温でもCO酸化に高い活性を示すことは良く知られているが、その特異性は表面酸素種の高い活性に起因していると考えられる。そこでこの節では、0°C~-26°Cにおける吸着酸素種の性質を、再びKI法による酸化力分布の測定及び触媒の電導度測定を併用した過渡応答法によって調べCO酸化に活性な酸素種及びその量を決定した。

#### 4-3-2. 実験方法

ここで用いた触媒は4-2節で用いたものと全く同じである。

CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Heは市販のものをCO<sub>2</sub>を除くためにKOH-silicagel管を、除湿するためdry ice-methanol trapを通して用い、CO<sub>2</sub>は市販のものをdry ice-methanol trapを通して用いた。

触媒 39.8gを内径5.5mmの銅管に83cm充填しmethanol浴槽に浸した。熱電対を触媒層入口及び出口に挿入し反応温度は0~-26°Cの範囲で±0.5°Cの精度で調節し、このときの触媒層入口・出口の温度差は0.1°C以下であった。熱電対及び銅管は反応及び吸着に寄与しないことをあらかじめ確かめた。

全ガス流速は $180 \pm 1$  ml(N.T.P.)/minで触媒層平均滞留時間は4秒であった。反応装置固有の遅れはHe-N<sub>2</sub>応答で調べた結果10秒以下で反応の応答の遅れに比べ小さく無視出来ることを確かめた。触媒粒子内拡散抵抗は反応温度50°Cにおいて、



触媒の粒子径60~80及び80~100 mesh に変えて求めた速度データが両者一致することから無視出来ることも確かめた。反応ガス組成の変化は $N_2$ 又は $He$ を希釈ガスとして用い、すべての実験は全転化率0.05以下で行なった。

触媒の電導度の測定はD.C. 及びA.C. 法を用いたが、両者の測定結果が類似の傾向を示すことから連続測定が可能。D.C. 法を主として用いた。使用した電導度測定セル及び測定法は2-2節で示したものと同一であるが、白金電極間には0.5gの触媒を充填し更に附加触媒量は8.5gであった。

表面酸素種の酸化力分布の測定はKI法で行なった。

#### 4-3-3. 実験結果及び考察

##### (1) CO酸化反応下の表面酸素種の酸化力分布

-15°CでCO酸化反応の定常状態下にある触媒の表面酸素種の酸化力分布を3-2節で示したと同じ手順で測定した。得られたその積分曲線及び微分曲線をそれぞれFig. 4-18及びFig. 4-19に示した。先に示した50°Cのときの結果Fig. 4-7とここで示した結果Fig. 4-19の分布曲線の比較から分るように、0°C以下の低温においても50°Cの場合と同様に表面酸素が高酸化力側と低酸化力側に分れて存在する形態の分布曲線が得られた。そこで50°Cの場合と全く同様にこれらの表面酸素種を2つに分け、O.P. > 9の酸素を $O_s^h$ 、O.P. < 9の酸素を $O_s^l$ と呼ぶことにする。

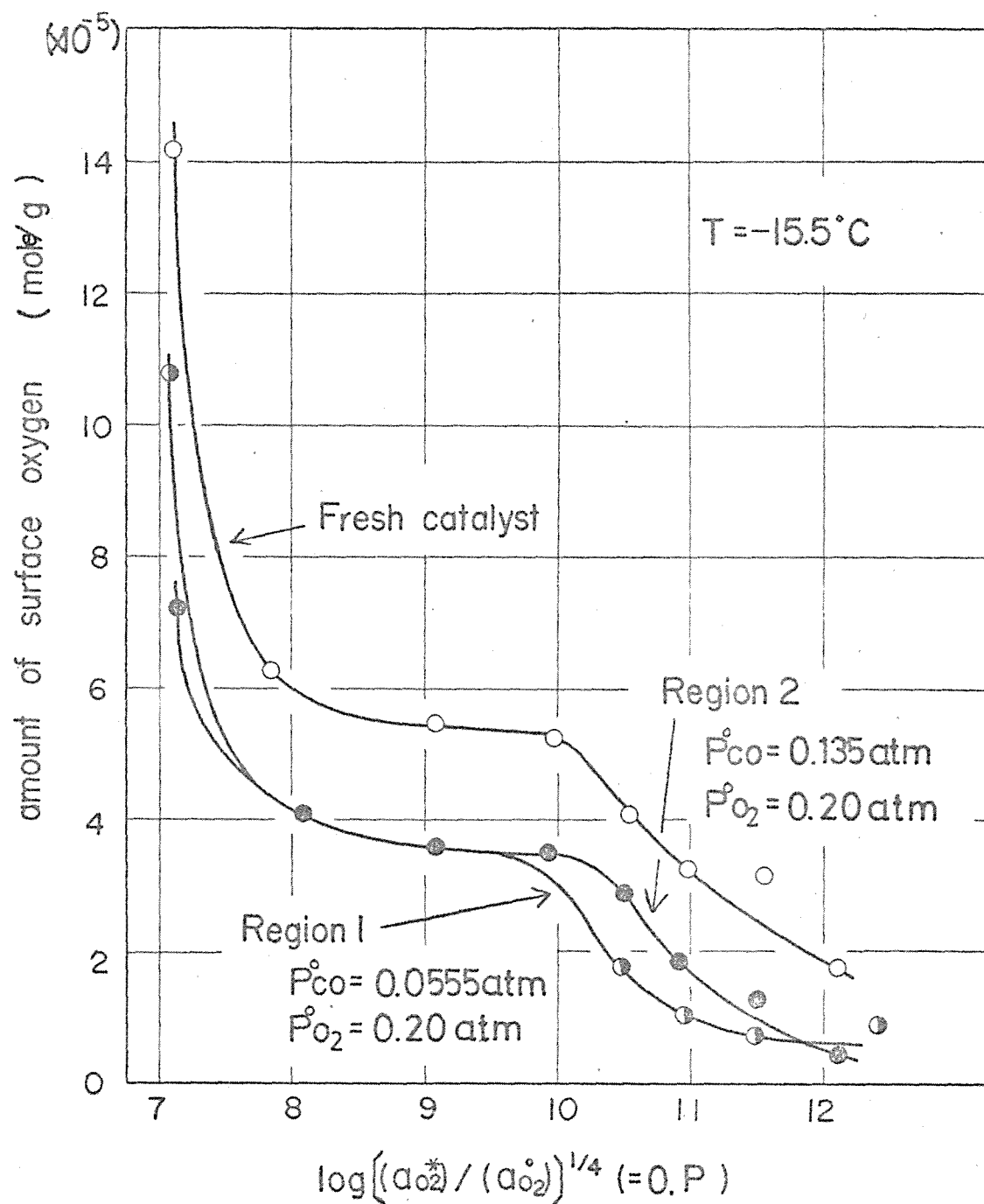


Fig.4-18. The amount of surface oxygen as a function of 0.P.

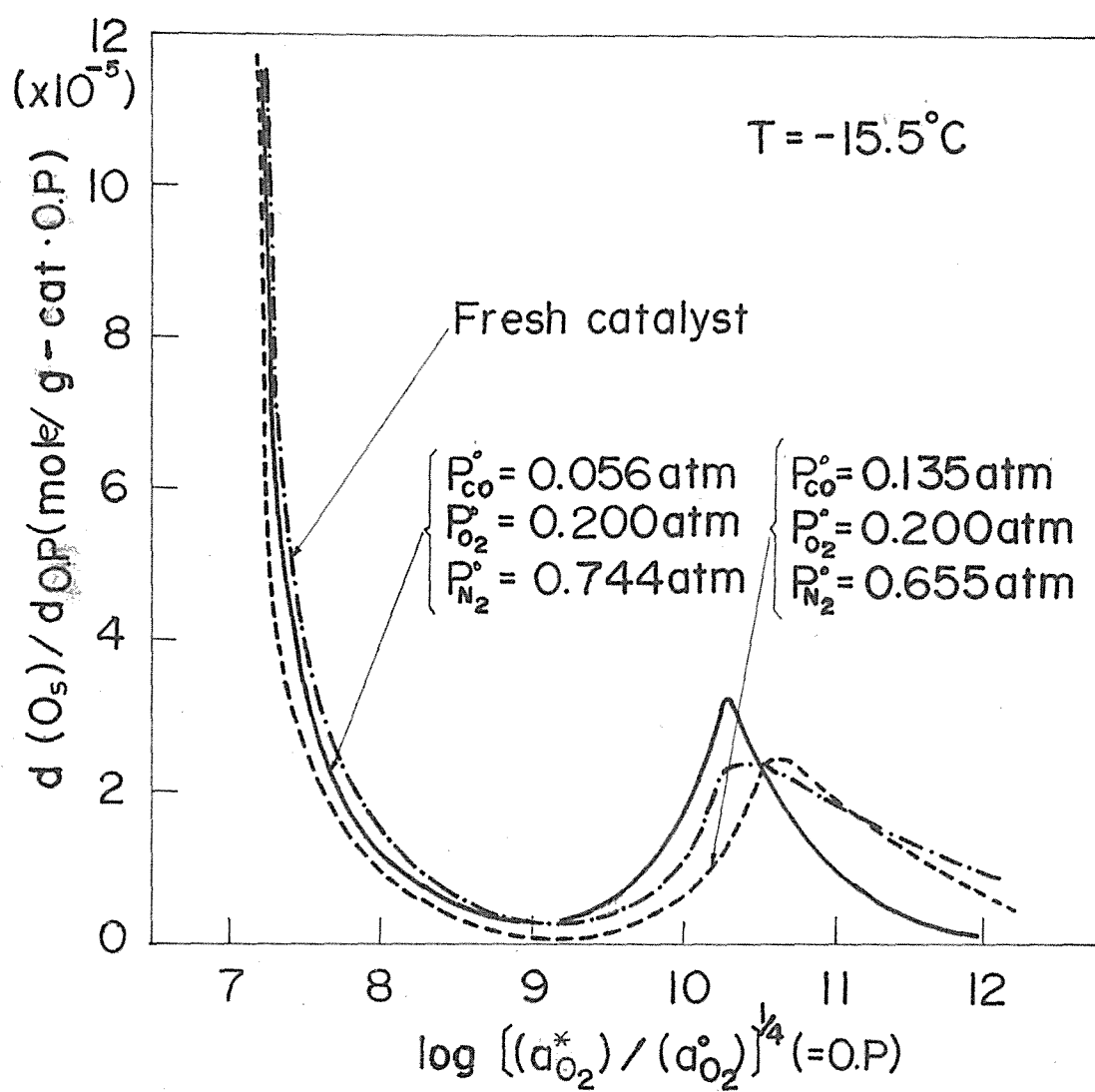


Fig4-19. Distribution of oxidation power of the surface oxygen in various atmospheres.

## (2) 表面酸素種と気相 CO との反応

ここでは CO 酸化に活性な酸素種とその量を決定するため過渡応答法と KI 法のスツの方法により検討した。

まずはじめに過渡応答法により検討した。反応の定常状態にある触媒を CO-He 混合ガスで CO<sub>2</sub> 生成がほとんど認められなくなるまで還元した後、酸素濃度の異なる種々の O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスで 4 時間酸化処理した。更にこの混合ガスを純 He ガスで 30 分間置換した後 He-CO 混合ガスを step 状に導入し CO (inc., 0)-CO<sub>2</sub> 応答を追跡し、結果を Fig. 4-20 の曲線 (1) に示した。

曲線 (1) から分るように酸化処理に用いた酸素分圧に無関係に CO (inc., 0)-CO<sub>2</sub> 応答は同じ 1 つの over-shoot 型の応答曲線に一致した。更に酸素処理の時間が 30 分でもこれと同じ曲線が得られた。このとき気相に O<sub>2</sub> が存在しないので、出口 CO<sub>2</sub> の流出は気相 CO と表面活性酸素との反応によって生成されたものであるが、この応答曲線が酸素前処理に用いた O<sub>2</sub> 分圧及びその処理時間に無関係に一つの曲線に一致したことは、酸素の吸着が不可逆的で速くいずれの場合も表面に吸着される酸素量が同じであることを示し、更に応答初期の CO<sub>2</sub> 生成量が比較的ゆっくりと最大値に達する応答を示すことから反応で生成された CO<sub>2</sub> の脱離が遅いことが分る。何故なら、もし CO<sub>2</sub> の脱離が充分速ければ、第 1 部第 2 章 Fig. 2-11 に示したような応答初期に瞬時に最大値に達する応答を示すはずである。

一方酸素処理後の触媒層に導入していた純 He ガス流を反応ガスである CO (0.054 %)-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスに置換したとき、O<sub>2</sub> (inc., 0), CO (inc., 0)-CO<sub>2</sub> 応答は Fig. 4-20 曲線 (2) に示したように単純増加を示した。Klier, Kuchynka<sup>4-16)</sup> が示唆したように、

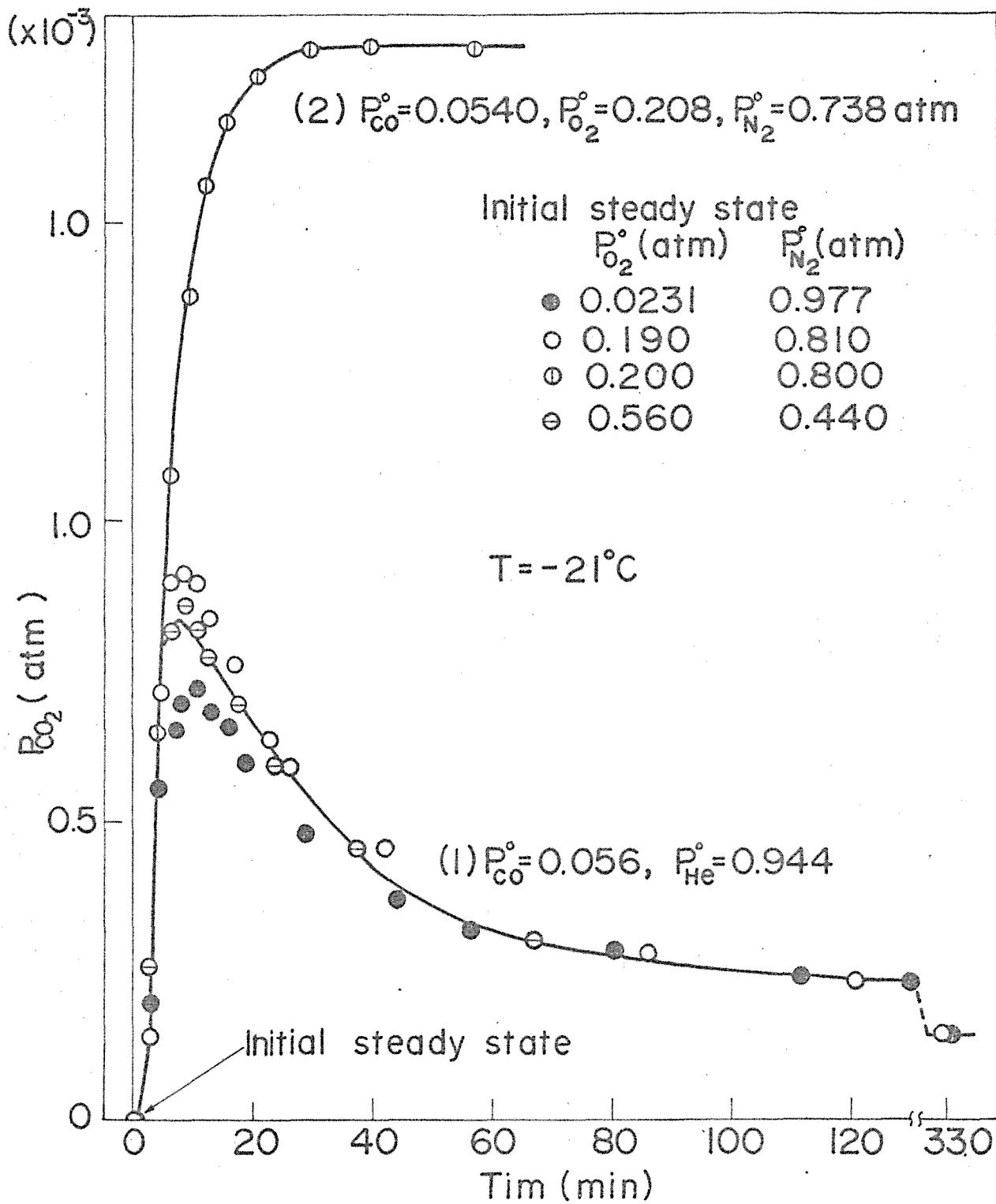


Fig.4-20. The  $CO(\text{inc.O}) - CO_2$  response.

表面活性酸素の再生速度が気相COと表面活性酸素との反応速度に比べ充分速くなければ才1部才ス章で述べた表面活性種の再生速度が遅い場合に相当するので、この $O_2(lmc., 0)$ 、 $CO(lmc., 0)$ - $CO_2$ 応答曲線は最大値を経た後定常値に達する over-shoot 型の応答を示すはずである。しかし得られた結果はそのような応答を示さなかった。したがって、この over-shoot 型とならなかった結果は気相 $O_2$ による表面活性酸素の再生速度が、気相COと表面活性酸素との反応速度に比べ充分速いことを示している。

Fig. 4-20 の曲線(1)の $CO(lmc., 0)$ - $CO_2$ 応答曲線の330分までの図上積分から気相COとの表面活性酸素との反応によって生成された $CO_2$ 量が求められ、同時に化学量論から反応によって除去されたCO酸化に活性な表面酸素量が求まる。その値は触媒活性の高低に応じて $0.8 \sim 1.3 \times 10^{-5}$  mole/g ( $1.6 \sim 2.5 \times 10^3$  molecule/cm<sup>2</sup>)であった。

次にKI法により検討した結果について述べる。COにより $CO_2$ の生成が認められなくなるまで還元した後の触媒の表面酸素の酸化力分布をKI法で測定しそのときの積分曲線及び微分曲線をそれぞれFig. 4-21及びFig. 4-22に示した。Fig. 4-22から明らかなように、fresh触媒の分布曲線と比較してCO還元後には、 $O_s^h$ の大部分が消失した。この還元した触媒を $O_2(20\%)$ -He混合ガスで30分間再酸化するとFig. 4-22に破線で示したように消失した $O_s^h$ の全量がほぼ再生された。一方 $O_s^l$ の分布曲線には $O_2$ 及びCOによる酸化還元でほとんど変化が認められなかった。この結果は $O_s^h$ がCO酸化に活性であることを強く示している。更に、 $MnO_2$ 上のCO酸化反応速度は $P_{CO}$ に関して一次に依存するので、触媒活性の異なる $MnO_2$ の速度定数は容易に求められ

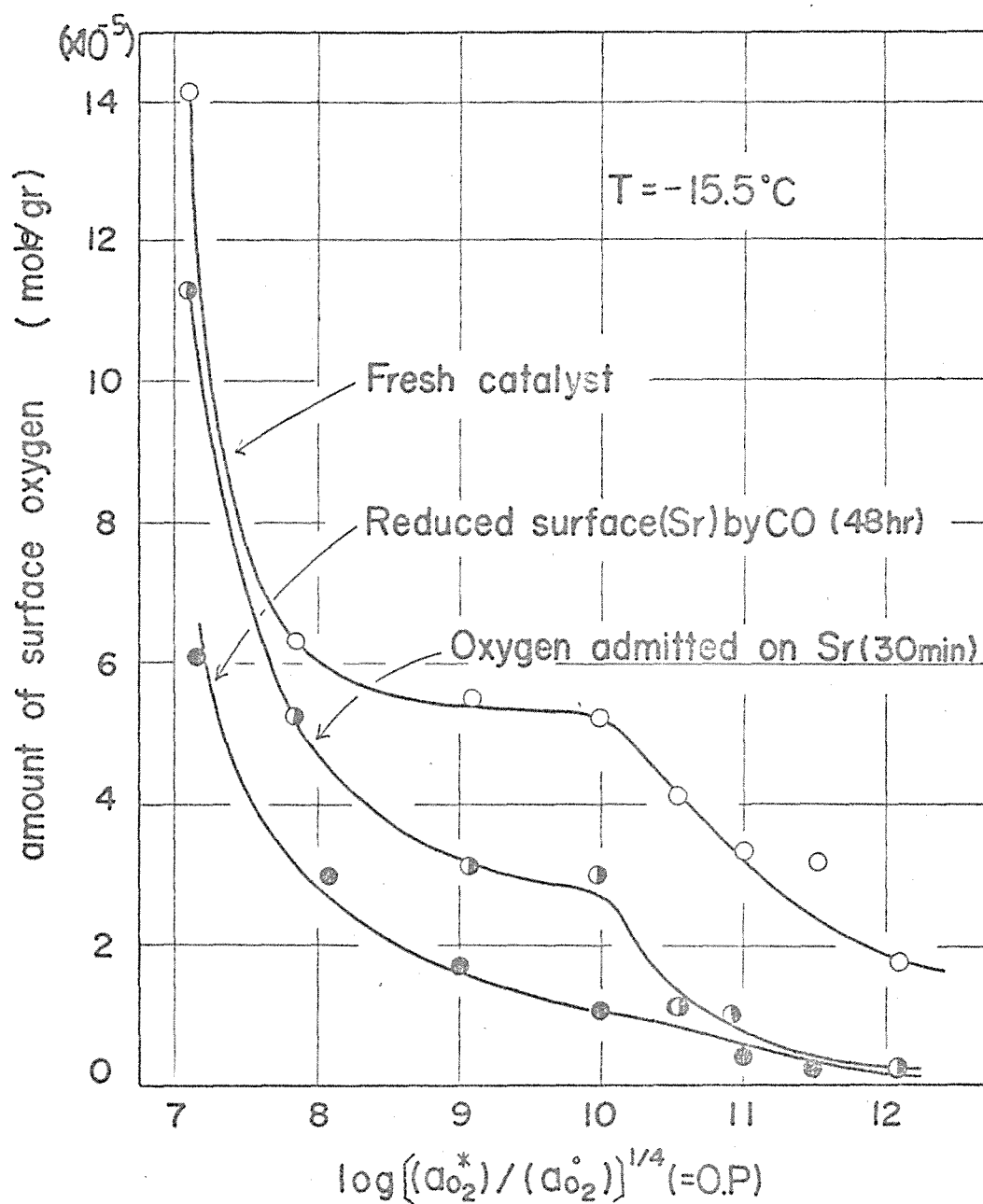


Fig.4-21. The amount of surface oxygen of  $\text{MnO}_2$  as a function of O.P

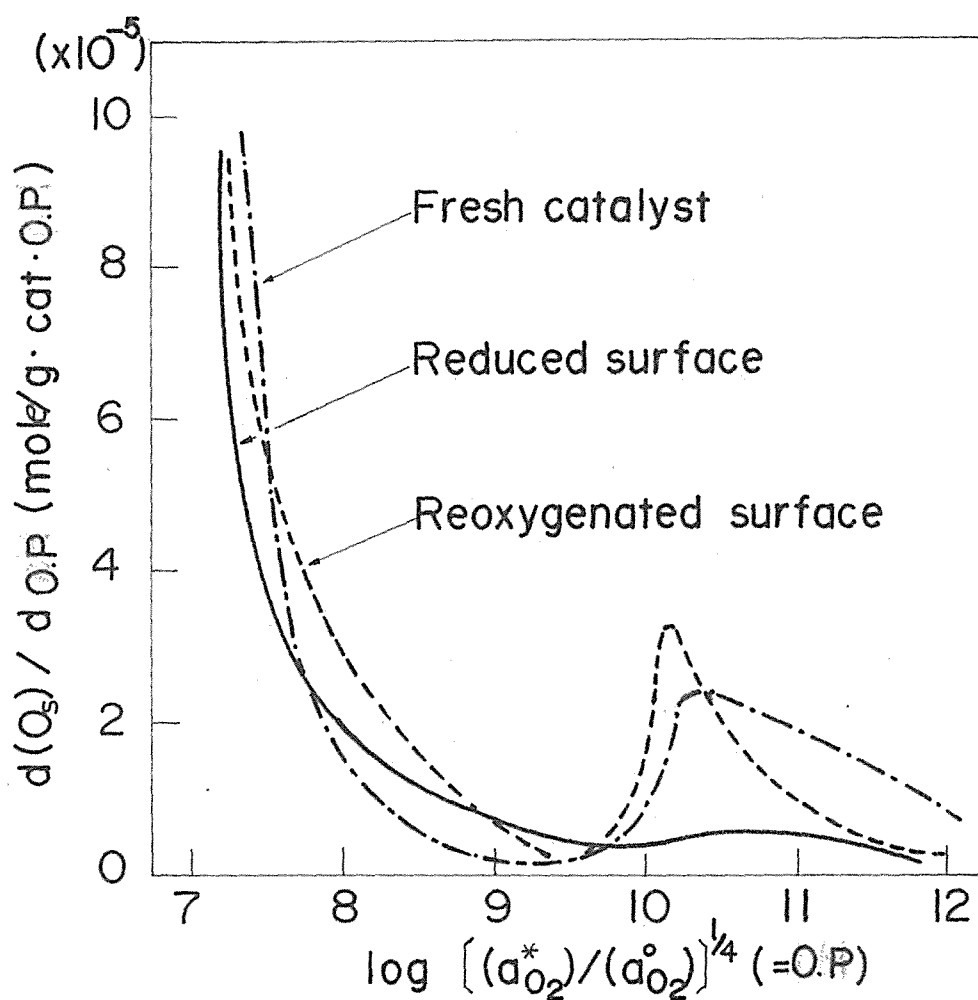


Fig.4-22. Variation of the distribution curves of oxidation power of the surface oxygen due to various treatments.



る。これをそれぞれの触媒の $O_s^h$ の量に対してplotすると、Fig. 4-23に示したように良い直線関係が得られた。この結果は、 $O_s^h$ が多い触媒程高い活性を持つことを示しており、 $O_s^h$ がCO酸化に活性であるという先の結論を強く支持する。ここでKI法によって得られた $O_s^h$ の量 $[(4.8 \sim 9) \times 10^{13} \text{ molecule/cm}^3]$ は、先に過渡応答法で得られた活性酸素量 $[(1.6 \sim 2.5) \times 10^{13} \text{ molecule/cm}^3]$ と近い値を示している。尚この $O_s^h$ の量はhydrazine法により求めた全表面酸素量 $1.46 \times 10^{15} \text{ molecule/cm}^2$ に比べ100分の1以下で非常に少なく、この結果は全表面酸素種のごく一部が反応に寄与していることを示している。

比較のためKI法及び過渡応答法により得た活性酸素量を他の研究者が容量法により求めた吸着酸素量の値と共にTable 4-2に挙げた。測定者及び実験温度により結果にかほりの開きがあり、容量法により求めた吸着酸素すべてがCO酸化に活性であるかどうかなどに問題はあがあるが、ここで求めた値はBenton<sup>(4-23)</sup>及びKlier, Kuchynka<sup>(4-16)</sup>等の結果に近い値を示している。

### (3) CO酸化に活性な酸素の吸着状態

これまでのESR法<sup>(4-17~4-20)</sup>や触媒の電導度測定<sup>(4-21~4-23)</sup>による種々の酸化物上に吸着した酸素種に関する研究報告は、それらがion化していることを示している。そこでCO酸化に活性な $O_s^h$ がion化しているか、電気的に中性なのか知るためにKI法及び触媒の電導度測定のスツの方法によって検討を行なった。

はじめにKI法による結果について述べる。先の4-2節

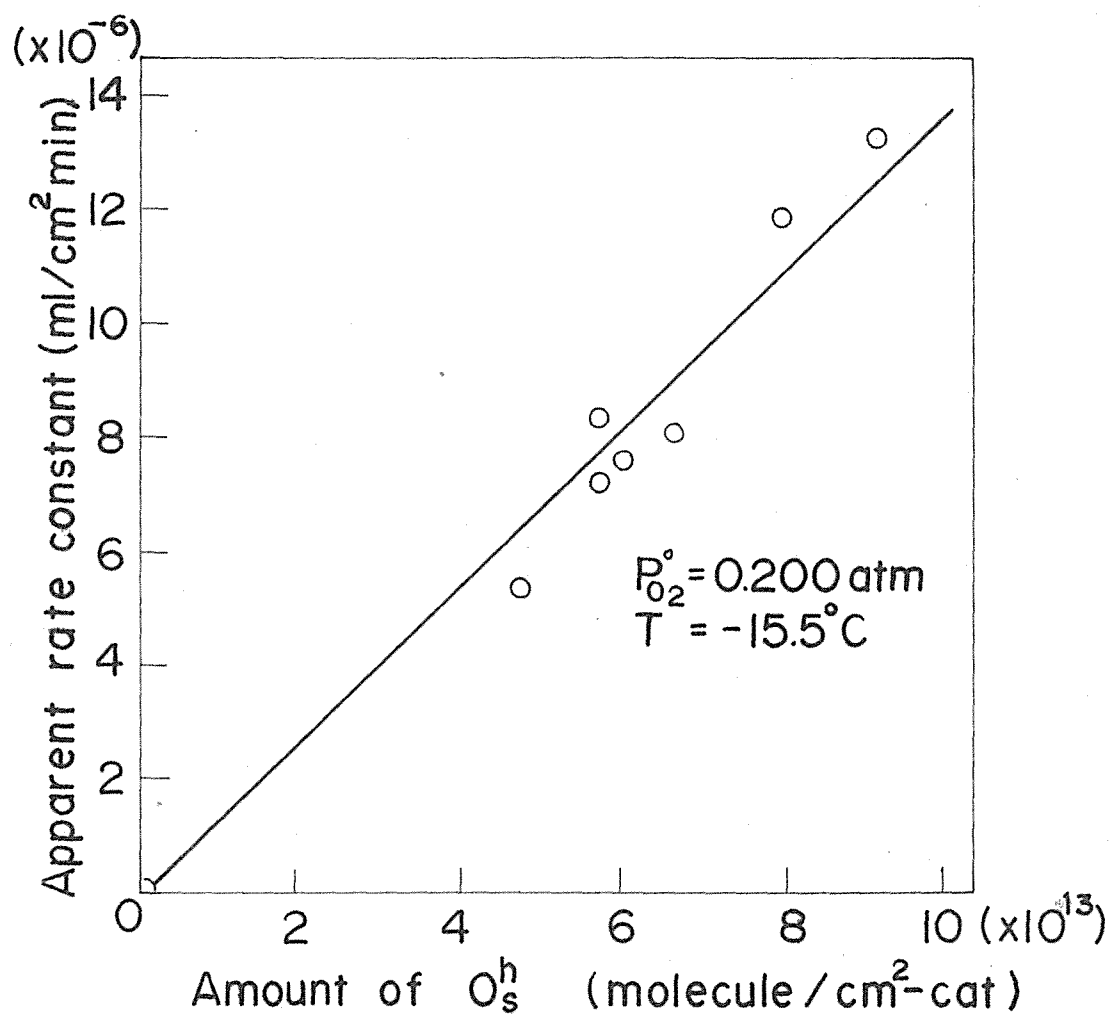


Fig.4-23. Linear relationship between the apparent rate constant and the amount of  $O_s^h$ .

Table 4-2.

Data for the amounts of adsorbed CO, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>  
on various MnO<sub>2</sub> surfaces

Authors	Catalysts	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	CO(molecule/cm <sup>2</sup> )	O <sub>2</sub> (molecule/cm <sup>2</sup> )	CO <sub>2</sub> (molecule/cm <sup>2</sup> )
Roginskii and his coworkers (4-10)	Electrolytic MnO <sub>1.85</sub>	106.0	5.47 × 10 <sup>14</sup> (-73 ~ 27 °C)	2.73 × 10 <sup>14</sup> (-73 ~ 27 °C)	
Benton (4-23)	Commercial Product MnO <sub>2</sub>	S ≥ 78.4	6.49 × 10 <sup>13</sup> (0 °C)	8.0 × 10 <sup>12</sup> (25 °C) 1.18 × 10 <sup>13</sup> (0 °C)	6.49 × 10 <sup>13</sup> (0 °C)
Klier and Kuchynka (4-16)	MnO <sub>2</sub> from MnSO <sub>4</sub> and KMnO <sub>4</sub>	250	1.31 × 10 <sup>14</sup> (20 °C)	6 × 10 <sup>12</sup> (20 °C) 1.4 × 10 <sup>13</sup> (100 °C)	8 × 10 <sup>12</sup> (0 ~ 20 °C) (irreversible)
Saito (4-13)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.9		1.93 × 10 <sup>14</sup> (100 °C)	
Brooks (4-11)	MnO <sub>1.95</sub> from MnCO <sub>3</sub>	0.59	5 × 10 <sup>13</sup> (25 ~ 100 °C)		
This study	Electrolytic MnO <sub>1.84</sub>	30.8		Trans. Resp. Method (1.6 ~ 2.5) × 10 <sup>13</sup> (-21 °C)	2.4 × 10 <sup>13</sup> (-21 °C) (reversible) (2 ~ 6) × 10 <sup>12</sup> (-21 °C) (irreversible)
				KI method (4.5 ~ 9) × 10 <sup>13</sup>	

で述べたように KI 法による表面酸素の還元は反応 (4-1), (4-2) によって行われるが, 白金板上に  $\text{MnO}_2$  を電着させた電極を用いて  $\text{MnO}_2$  上での反応 (4-2) の平衡電位を実験的に測定した結果,  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  系の平衡は, Fig. 4-24 に示したように pH が 11.25 より高い領域では反応は (4-2) から次に示す  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  系の平衡に移行することが分った。



このとき上の反応の平衡電位は次のように与えられる。

$$E_4 = E_4^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{IO}_3^-})(a_{\text{H}^+})^6}{(a_{\text{I}^-})(a_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (4-18)$$

ここで (4-3), (4-4) 式に基づく  $E_1$ ,  $E_2$  及び (4-18) 式に基づく  $E_4$  の pH 依存性はそれぞれ 59.1, 0, 59.1 mV/pH である。11.25 より低い pH では, 反応 (4-1) と (4-2) とが couple しており, したがって  $\text{I}^-$  による表面酸素還元 of electromotive force  $E_r$  は (4-5) 式で表わされる。このときには  $E_r$  が pH によって直線的に変化するのので, 表面酸素の酸化分布は測定出来るが, 11.25 より高い pH で, もし反応 (4-1) と (4-17) とが couple しているとあれば,  $E_r (= E_1 - E_4)$  は  $E_1$ ,  $E_4$  の pH 依存性がそれぞれ上で示したように 59.1 mV/pH と同じなので pH に無関係に一一定値を示すことになり, そのときは, pH が 11.25 より高い領域で表面酸素量は pH に無関係に一一定値を示すはずである。しかし測定結果は Fig. 4-18 に示したように表面酸素量は pH に依存して変化した。したがってこのことは 11.25 より高い pH の領域では反応 (4-17) は (4-1) と couple しているのではなく,

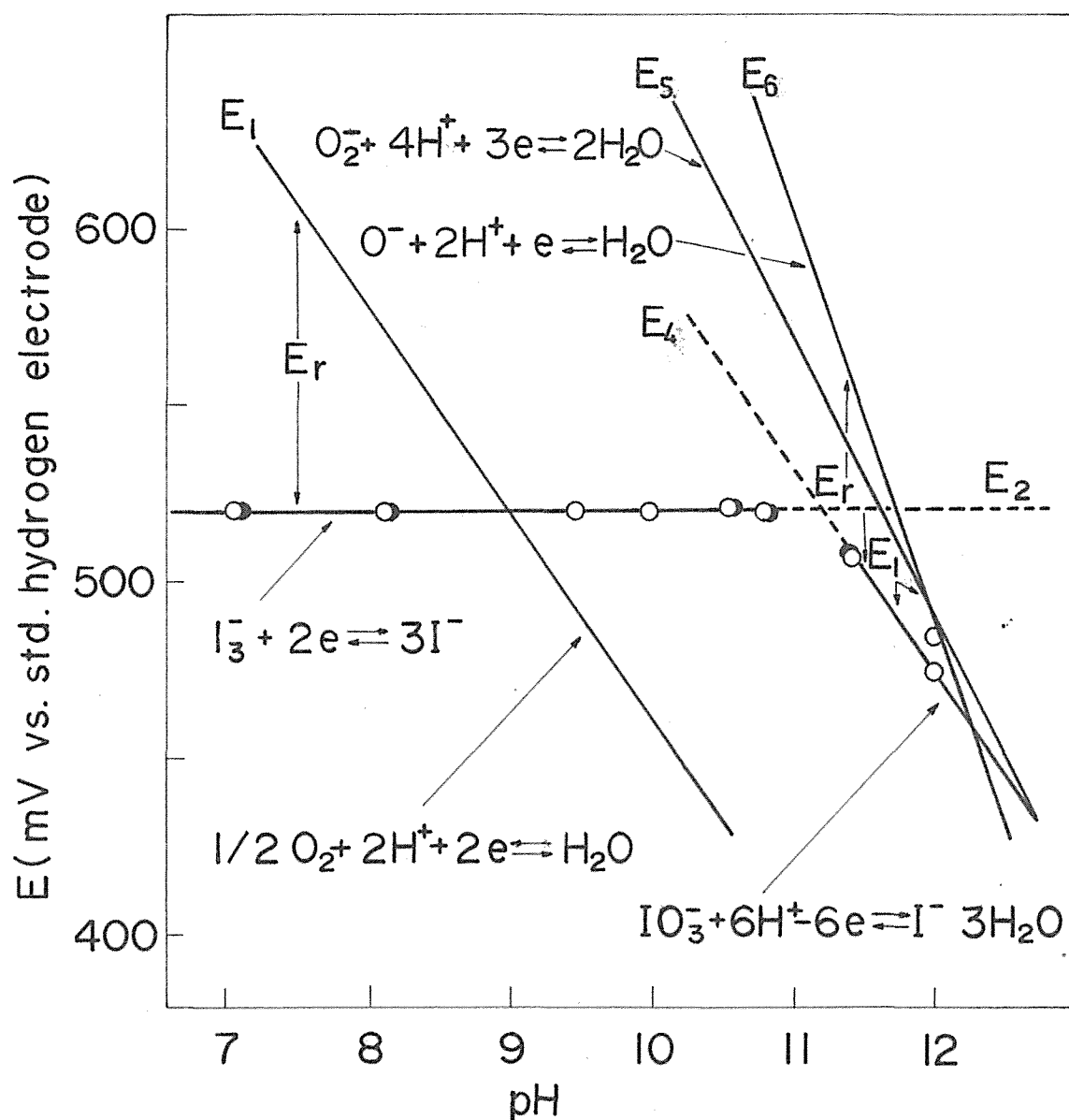


Fig.4-24. Diagram of the oxidation-reduction potential as a function of pH

:o experimental data :  $I_3^-/I^- = 0.0126$

$$E_1 = E_1^0 + (RT/2F) \ln (a_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2 / (a_{H_2O})$$

$$E_2 = E_2^0 + (RT/2F) \ln (a_{I_3^-}) / (a_{I^-})^3$$

$$E_4 = E_4^0 + (RT/3F) \ln (a_{IO_3^-}) (a_{H^+})^6 / (a_{I^-}) (a_{H_2O})^3$$

$$E_5 = E_5^0 + (RT/3F) \ln (a_{O_2^-}) (a_{H^+})^4 / (a_{H_2O})^2$$

$$E_6 = E_6^0 + (RT/F) \ln (a_{O^-}) (a_{H^+})^2 / (a_{H_2O})$$

次の反応の2つはスラッシュとcoupleしていることを示唆している。



この2つの反応の平衡電位は次のように与えられる。

$$E_5 = E_5^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{(a_{\text{O}_2^-})(a_{\text{H}^+})^4}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (4-21)$$

$$E_6 = E_6^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{O}^-})(a_{\text{H}^+})^2}{(a_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4-22)$$

このように考えると  $E_5, E_6$  の pH 依存性はそれぞれ 98.8, 118.2 mV/pH と違っているのど、反応 (4-17) と (4-19) 又は (4-20) との couple による  $E_r$  の値は pH 依存性を示すことになる。この考えに従えば Fig. 4-18 に示した pH=11.25 より高い pH 領域における表面酸素の積分曲線の傾向が良く説明出来る。以上の考察から pH の高い領域で測定される表面酸素種  $\text{O}_s$  は  $\text{O}_2$  又は  $\text{O}^-$  と考えられる。

次に上の結論を融媒の電導度測定によって更に検討した。反応が定常状態になった後、反応混合ガス流を純 He ガス流に切り換え融媒の電導度及び出口  $\text{CO}_2$  の応答を同時に追跡し、結果を Fig. 4-25 に示した。図から明らかなように、電導度は 20 分後の新しい定常値まで単調減少を示し、一方  $\text{CO}_2$  の流出は

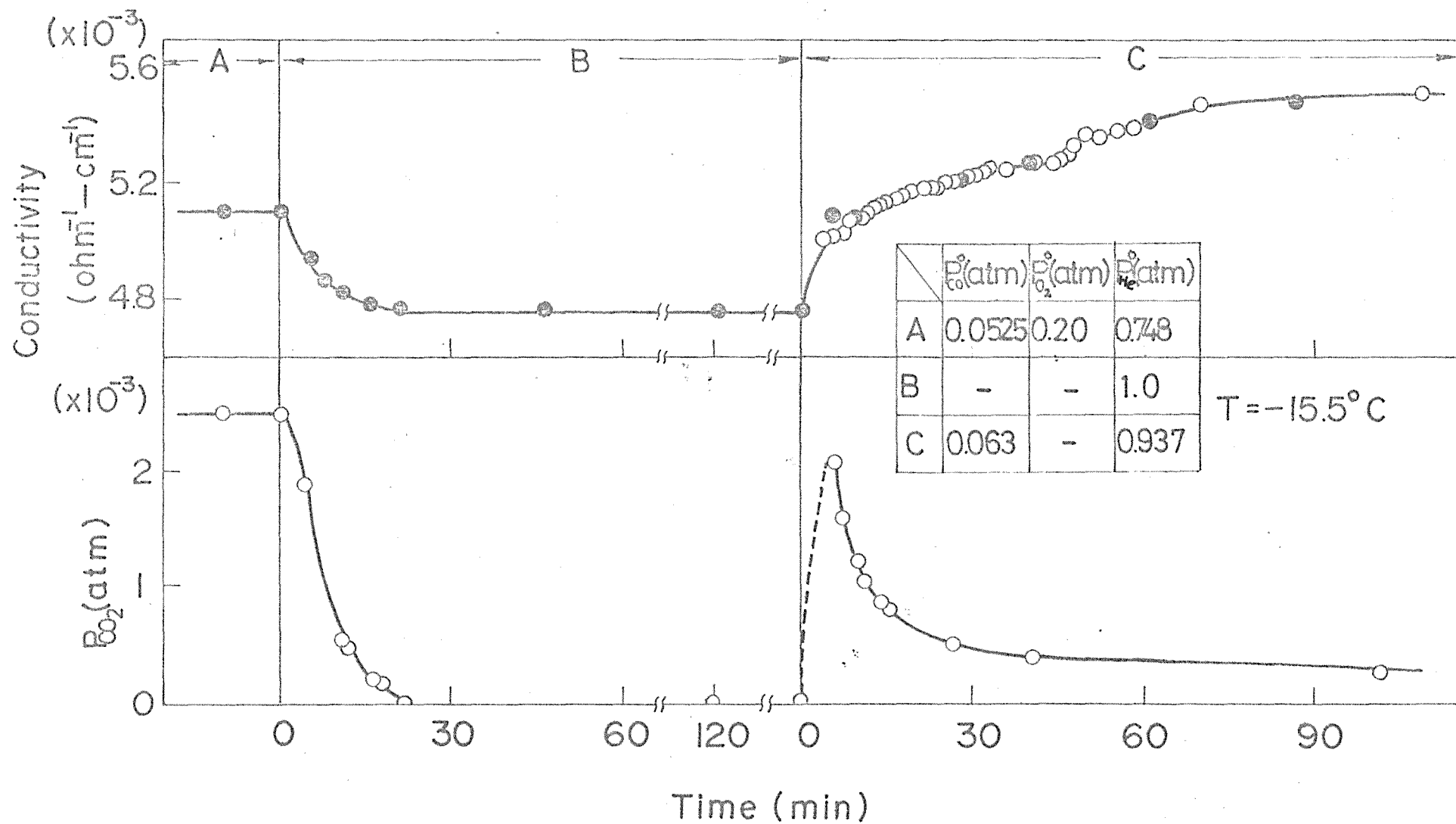


Fig.4-25. The CO-CO<sub>2</sub> and the CO-conductivity response.

約25分で消失した。

後の4-4節で述べるようにCO酸化反応中に吸着しているCO<sub>2</sub>は電氣的に中性であることが分っているので、Fig. 4-25のCO(dec, 0)-σとCO(dec, 0)-CO<sub>2</sub>応答とがめにかも相関関係があるような挙動を示しているが、この時の電導度の変化をCO<sub>2</sub>の脱離と結びつけることは出来ない。又更に4-4節で述べるようにCOは触媒表面に吸着しないので、COの吸着による電導度への寄与も考えられない。したがって他の可能性として、触媒がn型半導体であることから触媒から吸着酸素へelectronが移動したことによるσの減少が考えられる。

例えば1つの可能性として、先にも述べたように触媒表面にはCO酸化に不活性なO<sub>s</sub><sup>0</sup>及び活性なO<sub>s</sub><sup>h</sup>が存在しており、そのO<sub>s</sub><sup>0</sup>のうちの一部の中性吸着酸素が触媒からelectronをもらってion化酸素O<sub>s</sub><sup>h</sup>へゆっくり移行あることが考えられるがこれについては推察の域を出ない。

上の触媒を数時間He気流中で保った後、そのHeガス流をCO-He混合ガス流に切り換えCO(inc, 0)-σ及びCO(inc, 0)-CO<sub>2</sub>応答を追跡した。Fig. 4-25から分るように、電導度の単調増加と共にCO<sub>2</sub>の最大値を通るover-shoot型の応答が観測された。これは気相O<sub>2</sub>が存在しないので気相COとion化吸着酸素との反応により中性CO<sub>2</sub>が生成されると同時に触媒へelectronが放出されることを示している。この二とはCO酸化に活性な酸素O<sub>s</sub><sup>h</sup>はion化した酸素であるという先のKI法による結論を強く支持する。



#### 4-3-4. 本実験の要旨及び結論

0°C以下の低温域における $MnO_2$ 上の表面酸素種の性質を過渡応答法及びKI法により詳細に調べた。表面酸素の酸化力分布曲線の解析から、CO酸化反応下にある $MnO_2$ の表面酸素種には50°Cの場合と同様、高酸化力酸素 $O_s^h$ と低酸化力酸素 $O_s^l$ の二種類存在するが、後者がCO酸化に活性であることも明らかにした。更に酸化力分布曲線に加えて過渡応答曲線の解析から、 $O_s^h$ の吸着状態は $O_2$ は $O^-$ であり、CO酸化反応中では気相 $O_2$ によるその再生速度は速いと結論した。

## 4-4. 反応機構

### 4-4-1 従来の研究と本実験の目的

$MnO_2$ によるCO酸化の反応機構に関しては、これまでTable 4-3に示したように非常に多くのものが提議されている。Roginskii<sup>4-10)</sup>は全反応は吸着COと気相 $O_2$ との反応により支配されているとし、Brooks<sup>4-11)</sup>はCOのラジカル吸着種と気相 $O_2$ との反応を考えた。しかしBruns<sup>4-24)</sup>は触媒表面のCOによる還元ステップが続いておこる気相 $O_2$ による酸化ステップの2段階でおこる考えた。近年Davydov, Shechekovich, Keier<sup>4-26)</sup>はIR法により反応は吸着酸素と気相COとの反応により進行することを示した。しかしこれまで詳細な基礎データに基づいて反応機構の検討と、その速度論的研究を一貫して行なったものは少ない。

先に、4-3節では、低温域におけるCO酸化反応は気相COと表面活性酸素 $O_2$ との反応によって進行することを明らかにした。そこでここでは、他の反応成分、CO、 $CO_2$ の吸着の挙動を調べると共にこれまでの基礎データを基に詳細な反応機構を検討し、更に提出した反応機構に基づいて過渡応答曲線をsimulateし各素反応速度定数の決定を行なった。

### 4-4-2. 実験結果及び考察

#### (1) COの挙動

温度  $-26^\circ C$  で反応が定常状態になった後、入口CO濃度を

Table 4-3. Reaction mechanisms of catalytic oxidation of CO on MnO<sub>2</sub>.

Authors	Reaction mechanism	Reaction path 1 (rapid)	Reaction path 2 (slow)
S. Roginskii and his coworkers <sup>(4-10)</sup>	Rideal mechanism ( -73 ~ 27 °C )	$\text{MnO}_2 + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \cdot \text{CO} \left( \overset{\text{act.}}{\underset{\text{ads.}}{\rightleftharpoons}} \right)$ $\text{MnO}_2 \cdot \text{CO} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MnO}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$ $\text{MnO}_2\text{O} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{MnO}_2 \cdot \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ <p style="text-align: center;">(chemisorption)</p> $\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_2$ <p style="text-align: center;">(regeneration)</p>
F. Benton <sup>(4-23)</sup>	Oxidation-Reduction mechanism ( 0 ~ 110 °C )	$\text{MnO}_2 + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Surface complex}$ $\text{Sur. comp.} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{MnO}$ $\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2$	
B.P. Bruns and N.A. Shurmovskaya <sup>(4-24)</sup>	Oxidation-Reduction mechanism (50 ~ 70 °C)	$\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MnO}^* + \text{CO}_2$ $\text{MnO}^* + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2$	$\text{MnO}^* \rightarrow \text{MnO}$ $\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2$
K. Klier and K. Kuchynka <sup>(4-16)</sup>	Oxidation-Reduction mechanism ( 0 ~ 20 °C )	$\text{CO(g)} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{CO(g)} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2(\text{a})$ <p style="text-align: center;">(strong bond)</p> $\text{CO}_2(\text{a}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
C.S. Brooks <sup>(4-11)</sup>	Rideal mechanism ( 25 ~ 150 °C )	$\text{CO(g)} \rightarrow \text{CO(a)}$ $\text{CO(a)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{a}) \text{ or } \text{CO}_2(\text{g})$	<p>Poisoning reaction</p> $\text{CO(g)} + \text{Mn}^{4+}(\text{L}) \rightleftharpoons \text{CO(a)} + \text{Mn}^{4+}(\text{L})$
K. Saito <sup>(4-13)</sup>	Oxidation-Reduction mechanism (120 ~ 150 °C)	$2\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2$	
J. Mooi and P.W. Selwood <sup>(4-25)</sup>	Oxidation-Reduction mechanism ( 225 °C )	$2\text{Mn}_2\text{O}_3 \xrightleftharpoons[\text{CO}]{\text{O}_2} 4\text{MnO}_2$	

ステップ状に変化させCO-CO応答を追跡し、結果をFig. 4-26に示した。Fig. 4-26 から明らかたように、CO-CO応答は瞬時に新しい定常値に応答し、COは触媒表面に吸着しないことを示した。この結果についてももう少し詳細に調べるために以下のいくつかの検討を行なった。COが金属上に吸着することはIR法によって良く知られているが<sup>4-26)</sup>、そこでCO-He混合ガスで48時間還元処理し吸着酸素の無い表面で同じCO-CO応答を追跡した。結果をFig. 4-27に示すようにやはり瞬時に定常値に応答しCOは還元表面にも吸着しないことが分った。更にこのCO処理した表面へO<sub>2</sub>を導入しても又この触媒をHe気流中で90℃まで昇温してもFig. 4-28に示すようにCO及びCO<sub>2</sub>の脱離は認められなかった。更に、先にも述べたように触媒はn型半導体なので、もし一般に言われているようにCOがelectron donorとして吸着するとすれば<sup>4-27)</sup> Fig. 4-27のCO-CO応答と同時に測定したCO<sub>2</sub>の応答に電導度の変化が現われるはずである。しかしFig. 4-27に示したように全くその変化が認められなかった。

次に、反応が定常状態になった後、入口反応ガス流のCOをcutし純Heガス流又はO<sub>2</sub>(20.7%)-He混合ガス流に切り換えCO(dec, 0), O<sub>2</sub>(dec, 0)-CO<sub>2</sub> (Fig. 4-29 0印) 及びCO(dec, 0)-CO<sub>2</sub> 応答 (Fig. 4-29 印) を追跡した。もし Roginski<sup>4-10)</sup>, Brocks<sup>4-11)</sup> が考えたようにCOが吸着していれば、吸着COと気相O<sub>2</sub>との反応がおこるためにO<sub>2</sub>を含んだCO(dec, 0)-CO<sub>2</sub> 応答の方がO<sub>2</sub>を含まないCO(dec, 0), O<sub>2</sub>(dec, 0)-CO<sub>2</sub> 応答よりも脱離CO<sub>2</sub>量が多いはずであるが、Fig. 4-29から分るように両応答に全く差が認められなかった。

上に述べたいくつかの実験結果からCOは触媒表面に吸着しない、即ち反応は気相COと表面活性酸素との直接反応によ

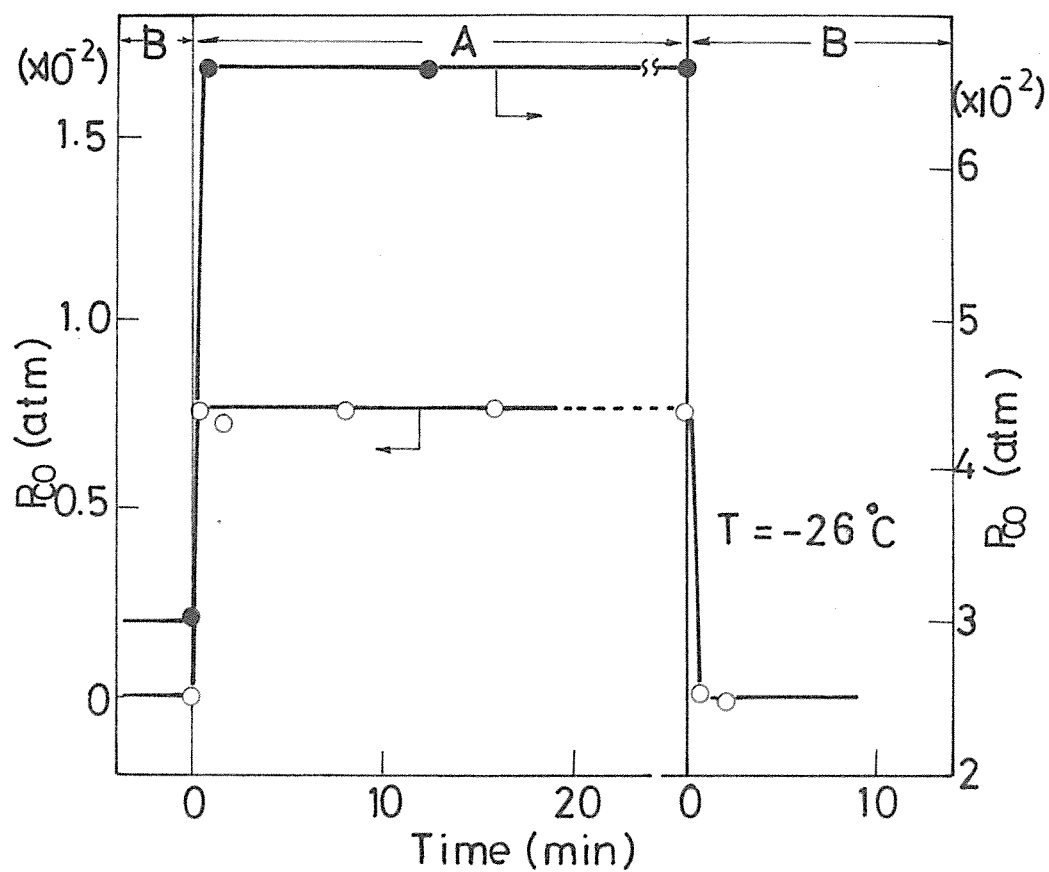


Fig4-26. CO - CO response during the reaction.

		$P_{CO}^\circ(\text{atm})$	$P_{CO_2}^\circ(\text{atm})$	$P_{N_2}^\circ(\text{atm})$
A	●	0.070	0.222	0.708
	○	0.00882	0.211	0.780
B	●	0.0317	0.225	0.743
	○	-	0.21	0.79

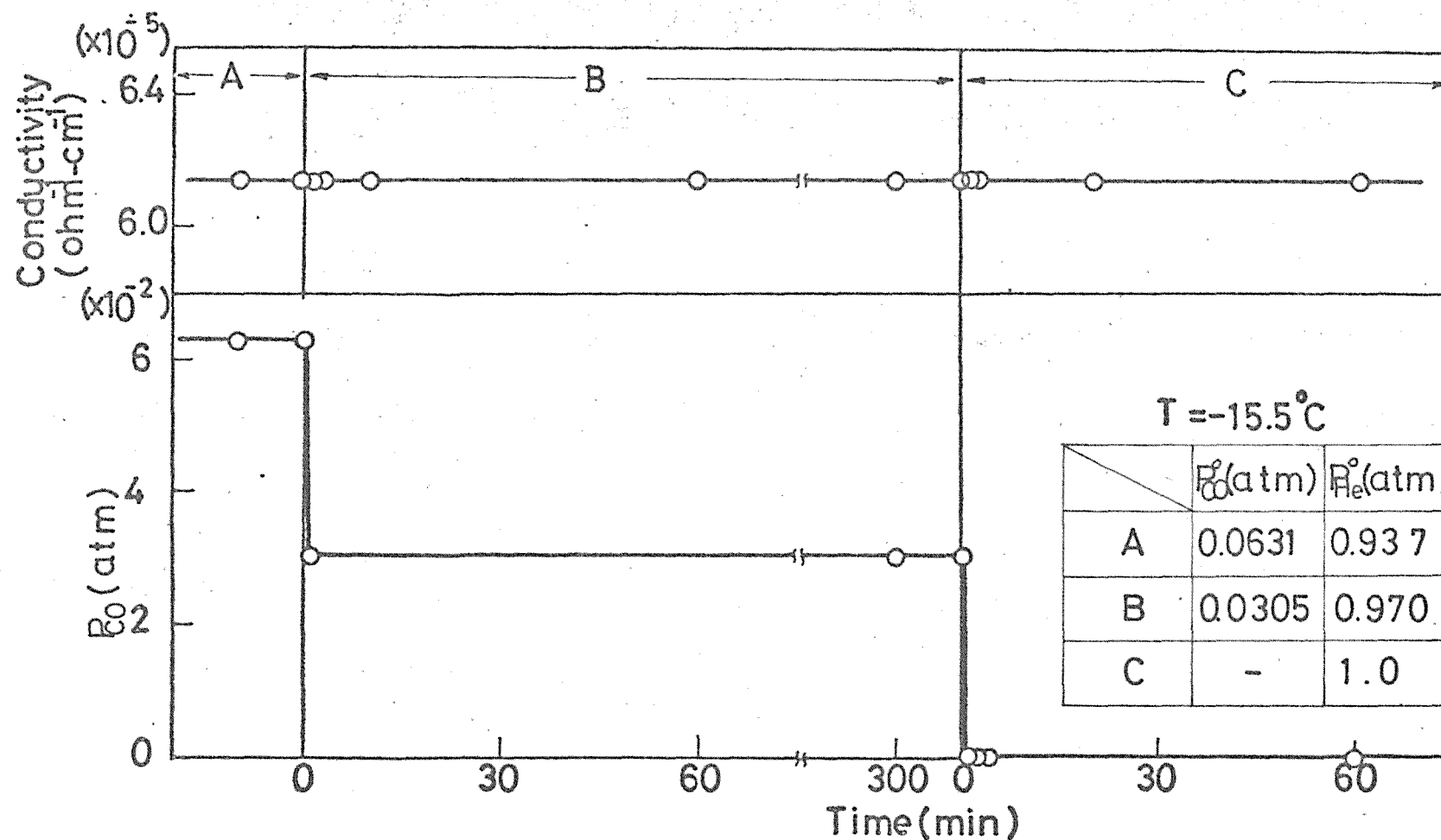


Fig.4-27. CO - CO and CO -  $\sigma$  response on the reduced surface.

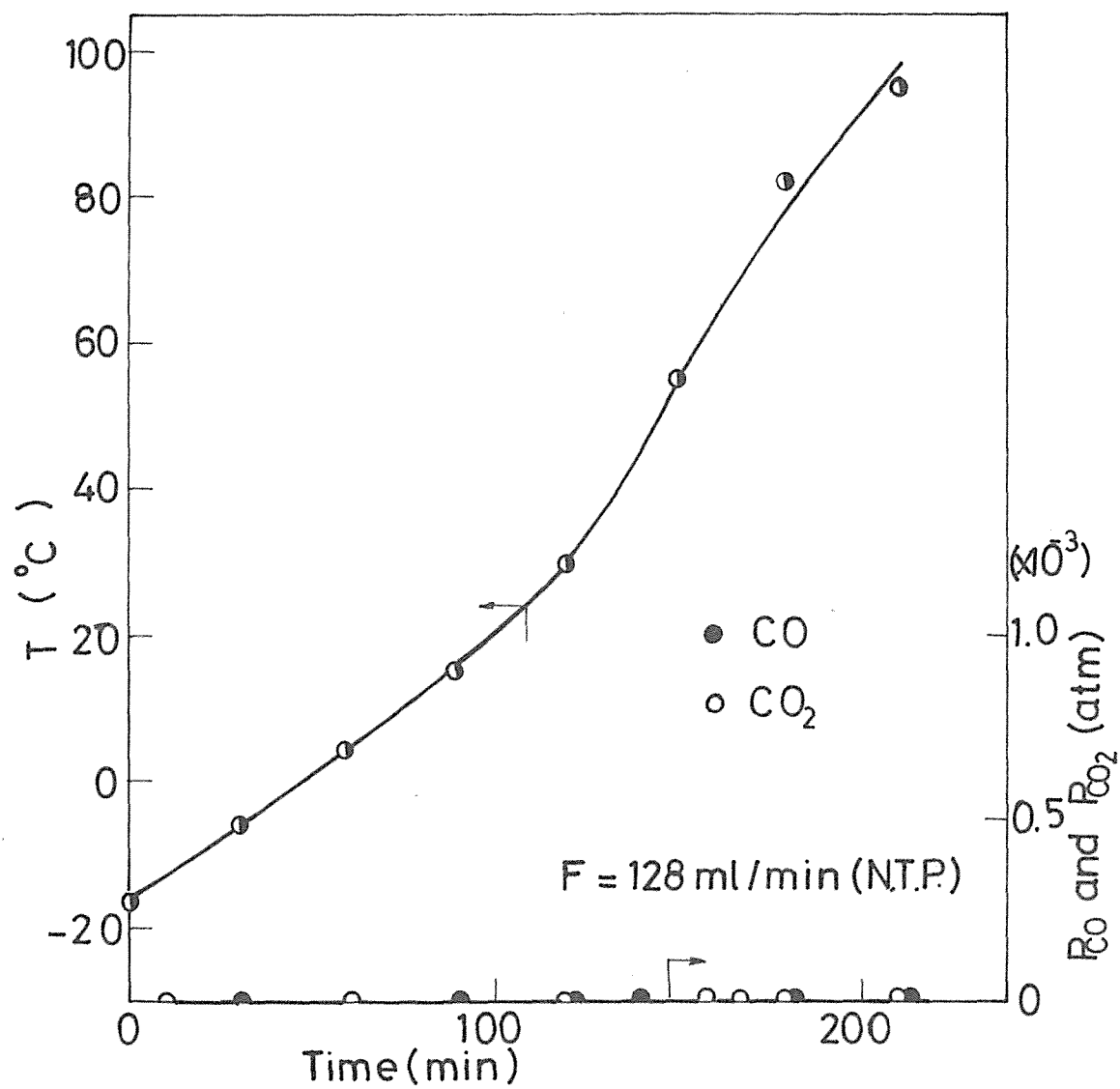


Fig.4-28. Desorption of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  in  $\text{He}$  gas stream due to the gradual increase of temperature.

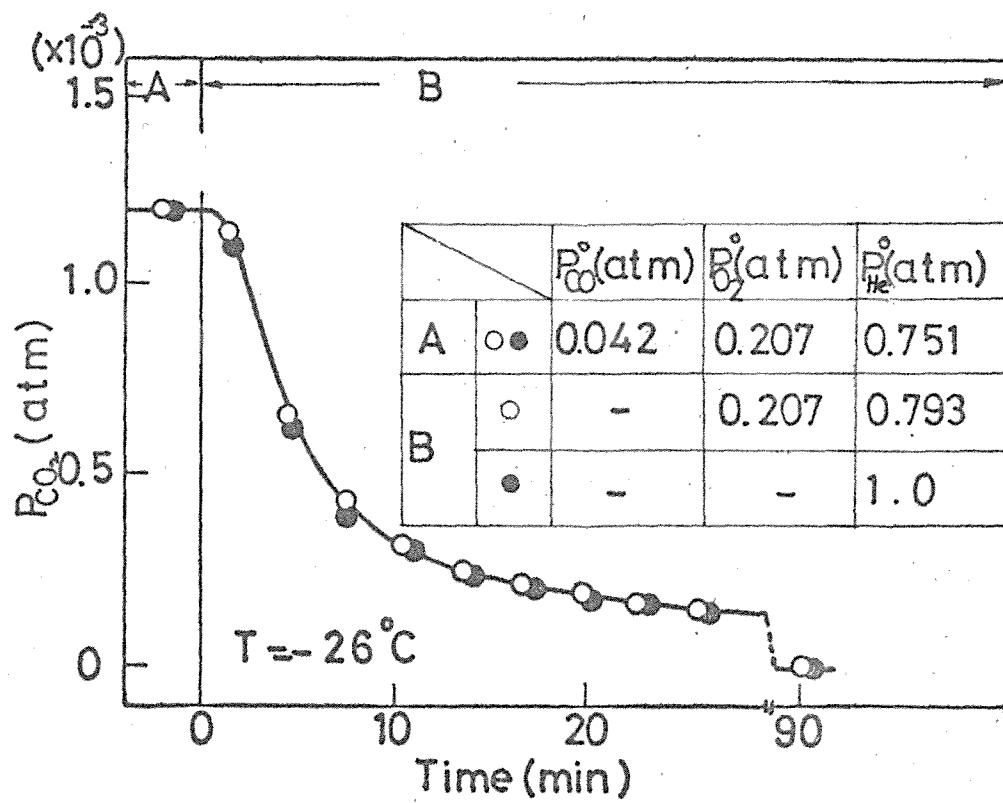


Fig.4-29.  $CO(\text{dec.},0) - CO_2$  response.



って Rideal-Eley 機構により進行すると結論した。

## (2) $\text{CO}_2$ の吸着挙動

反応の定常状態にある触媒層へ、入口からステップ状に種々濃度の  $\text{CO}_2$  を導入又は導入を cut し出口  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$  応答を追跡した結果、Fig. 4-30 に示したように  $\text{CO}$ - $\text{CO}$  応答とは対照的にそれは約 20 分にはたらく遅れを示した。この結果は  $\text{CO}_2$  が触媒表面に吸着あることを明らかに示している。ここで  $\text{CO}_2(\text{inc.})$ - $\text{CO}_2$  応答曲線の図上積分から吸着  $\text{CO}_2$  量を、同様にして、 $\text{CO}_2(\text{dec.})$ - $\text{CO}_2$  応答から脱離  $\text{CO}_2$  量を求め両者を比較すると前者の方が多いことが分った。これは前者の場合には不可逆吸着  $\text{CO}_2$  を含んでいることを示しており、その量は両応答曲線の図上積分値の差から導入  $\text{CO}_2$  の量に応じて  $2 \sim 6 \times 10^{12}$  molecule/cm<sup>2</sup> と求めた。Elovitch<sup>4-29)</sup> は  $\text{MnO}_2$  上に吸着した  $\text{CO}_2$  のうちの一部は非常に強く吸着していることを示し、Klier, Kuchynka<sup>4-16)</sup> は  $\text{MnO}_2$  上の強い吸着  $\text{CO}_2$  を認めそれを  $20^\circ\text{C}$  で  $6 \times 10^{12}$  molecule/cm<sup>2</sup> と求めている (Table 4-2)。これらの結果はこの実験における結果と良い一致を示している。

3 つの異なる気相雰囲気 (純  $\text{O}_2$  中, 純  $\text{He}$  中, 反応ガス中) 下で、 $T = -21^\circ\text{C}$  及び  $-26^\circ\text{C}$  における  $\text{CO}_2(\text{dec.})$ - $\text{CO}_2$  応答曲線の図上積分から可逆吸着  $\text{CO}_2$  量を求め導入  $\text{CO}_2$  分圧に対してそれぞれ plot し結果を Fig. 4-31 に示した。Fig. 4-31 から分るように、可逆吸着  $\text{CO}_2$  量は、気相に  $\text{O}_2$  又は  $\text{CO}$  の存在によって影響を受けず、導入  $\text{CO}_2$  濃度にだけ依存した。これら  $\text{CO}_2$  吸着量は Fig. 4-32 に示したように Langmuir 吸着等温式で整理出来、この吸着等温線の勾配から  $\text{CO}_2$  の飽和吸着量は吸着温度に無

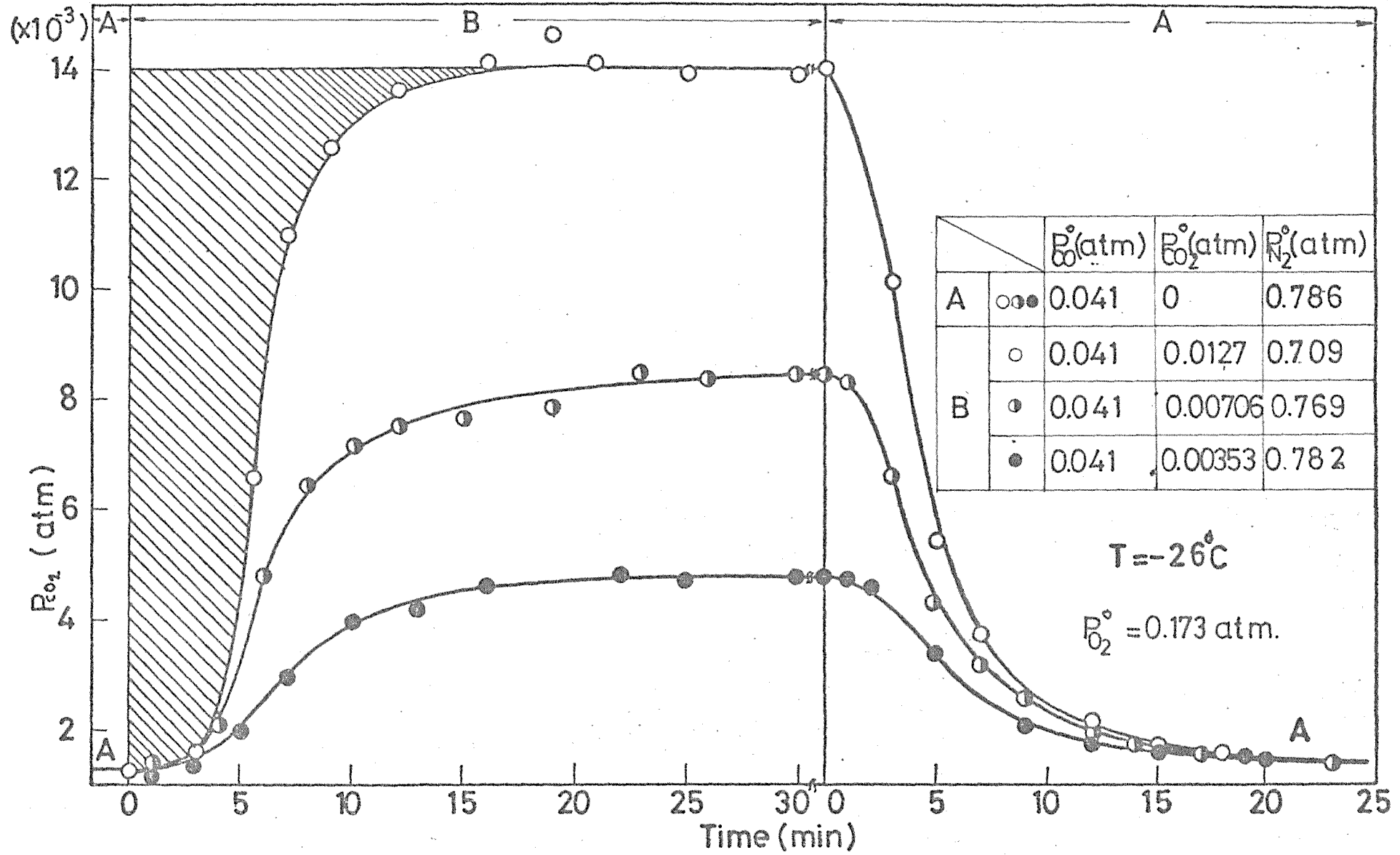


Fig.4-30.  $CO_2$  -  $CO_2$  response during the reaction.

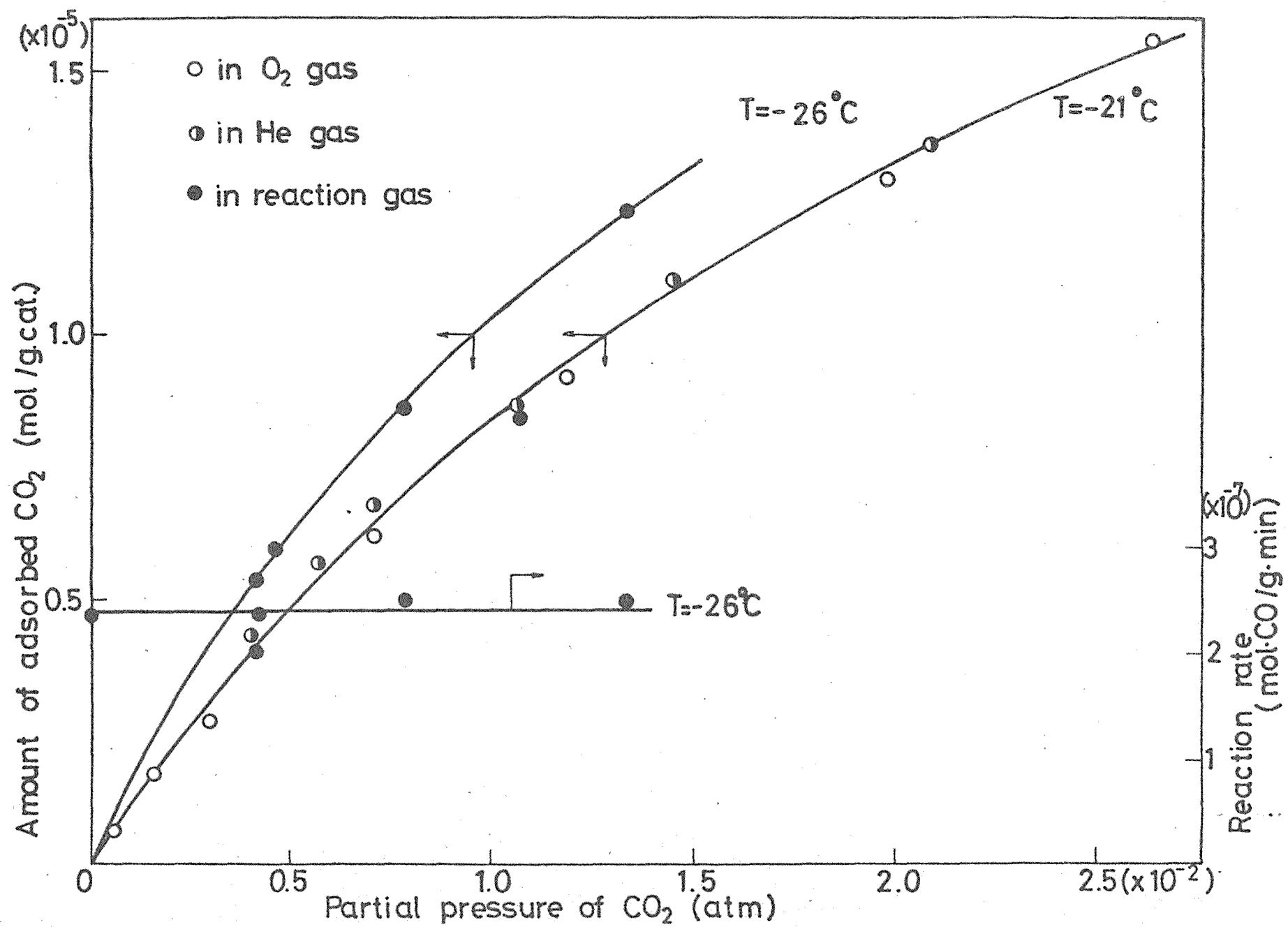


Fig.4-31. Adsorption isotherm of  $\text{CO}_2$  and reaction rate as a function of  $P_{\text{CO}_2}$ .

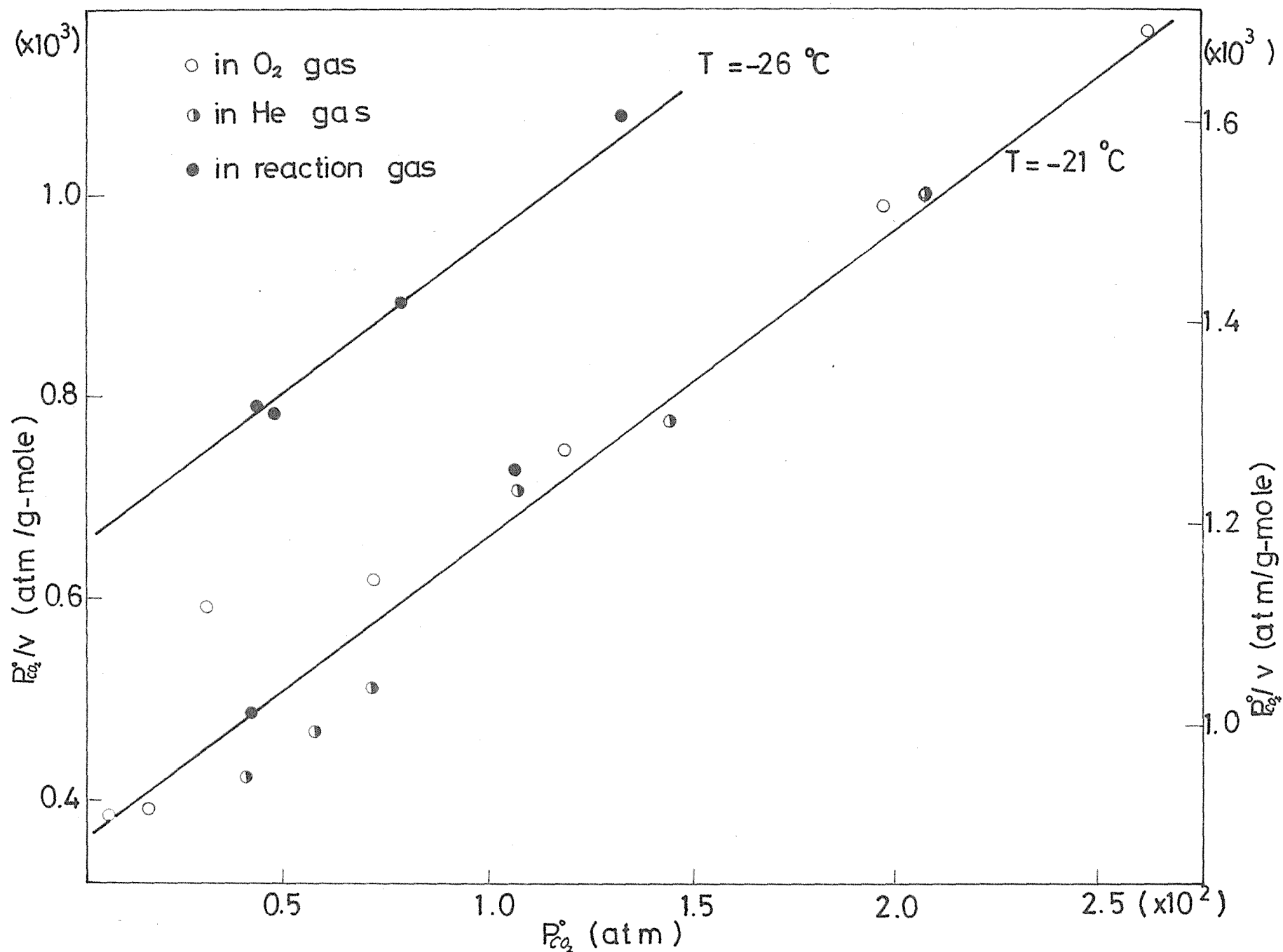


Fig.4-32. Langmuir plots for  $CO_2$  adsorption on  $MnO_2$

関係に  $3.3 \times 10^5$  mole/g と求められた。更に吸着熱は  $7.6$  Kcal/mole と計算され、これは Roginskii, Zeldovitz<sup>4-10)</sup> が求めた  $5.5$  Kcal/mole と近い値を示している。

Roginskii は<sup>4-1)</sup>  $\text{MnO}_2$  上の CO 酸化反応は  $\text{CO}_2$  の導入により影響されないことを報告しているが、この実験の場合も Fig. 4-31 に示したように反応速度は  $\text{CO}_2$  の吸着により影響を受けない。既に述べたように、反応は気相 CO と表面活性酸素  $\text{O}_s^h$  との反応により進行する。したがってもし、CO との反応によって  $\text{O}_s^h$  の吸着 site 上に  $\text{CO}_2$  が生成し、その site 上から直接気相  $\text{CO}_2$  として脱離するか又は気相に脱離した  $\text{CO}_2$  が  $\text{O}_s^h$  上に再吸着するとすれば反応器入口から  $\text{CO}_2$  を導入したとき  $\text{O}_s^h$  の吸着 site 上に又は  $\text{O}_s^h$  上に  $\text{CO}_2$  が吸着するため反応に寄与する  $\text{O}_s^h$  量は減少し CO 酸化反応速度は低下するはずである。しかしそのような結果は得られなかった。したがって  $\text{CO}_2$  は  $\text{O}_s^h$  の吸着 site とは異った site に吸着していると考えられる。この考えに従えば気相 CO と  $\text{O}_s^h$  との反応で反応中間体が生成され、それは  $\text{O}_s^h$  の吸着 site とは異なった  $\text{CO}_2$  の吸着 site へ移行する。この考えは次の実験結果からも支持された。fresh 触媒を  $\text{CO}_2$  (0.75%) -  $\text{N}_2$  混合ガスで  $-15.5^\circ\text{C}$  約 3 時間処理した後入口ガス流を  $\text{CO}_2$  (0.75%) -  $\text{N}_2$  混合ガス流に切り換え  $\text{CO}_2$  を吸着させたときの状態で素早く KI 液を導入し表面酸素量を測定した。その結果を  $\text{CO}_2$  処理しない場合のそれと共に Fig. 4-33 に示した。もしこのとき  $\text{O}_s^h$  上に  $\text{CO}_2$  が吸着しているとすれば、 $\text{CO}_2$  の吸着量 (応答曲線の図上積分から  $0.6 \times 10^5$  mole/g と求まっている) に相当する分だけ  $\text{O}_s^h$  量は減少するはずである。しかし Fig. 4-33 から分るように測定された  $\text{O}_s^h$  量は  $\text{CO}_2$  の吸着によって全く影響を受けなかった。

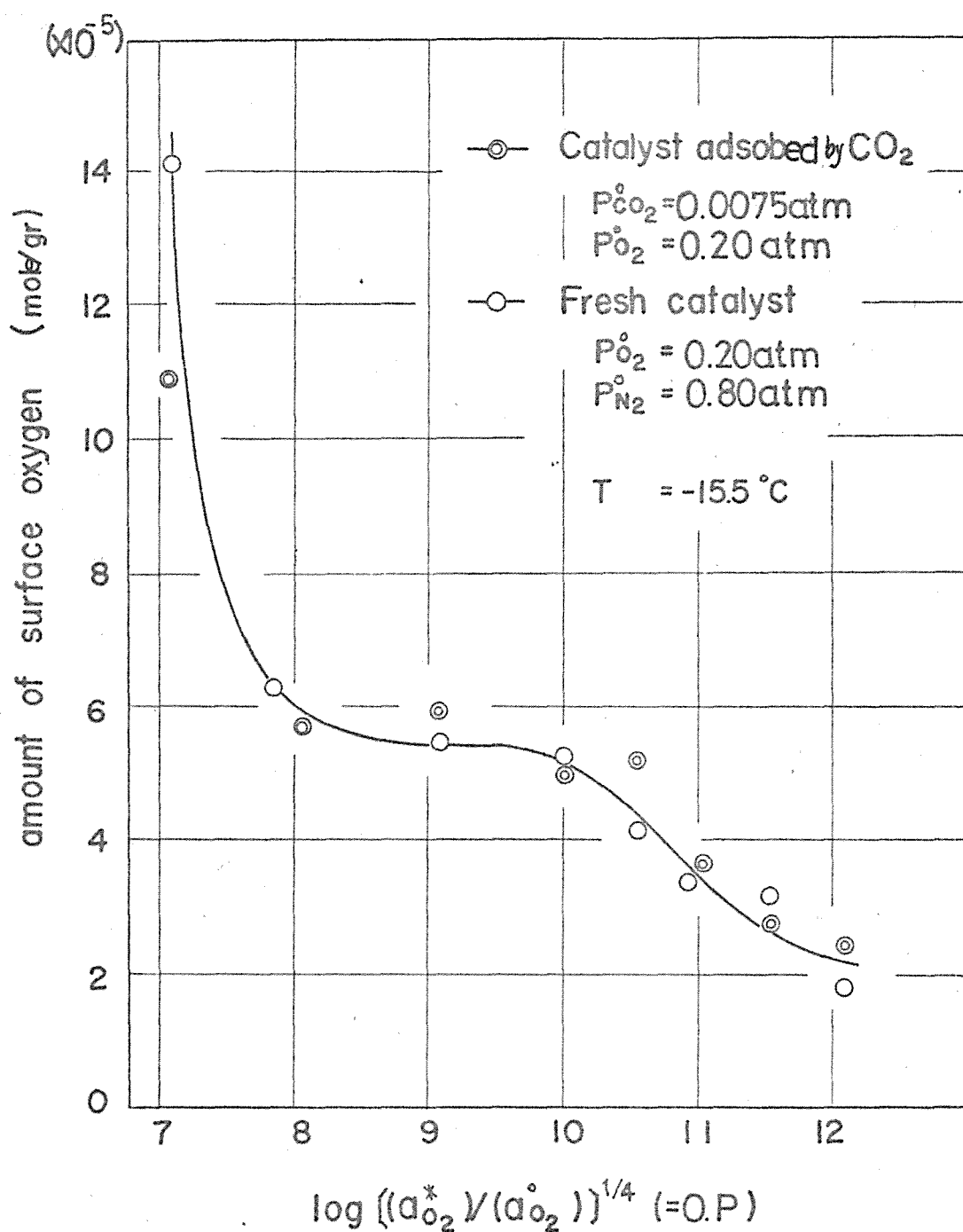


Fig.4-33. The amount of surface oxygen of fresh catalyst and the catalyst adsorbed by  $\text{CO}_2$ .

一方、全反応速度は  $P_{CO}$  に一次に依存し、表面活性酸素  $O_s^h$  は気相  $CO$  分圧に無関係に一定値を示すので、 $O_s^h$  と気相  $CO$  とで  $O_s^h$  の吸着 site 上に出来た反応中間体が  $CO_2$  の吸着 site へ移動する速度はそれが反応で生成される速度より充分速くなければならぬ。否ぜなら、もし中間体の移動が遅ければ、 $CO$  分圧の上昇とともに  $O_s^h$  の吸着 site 上で中間体の蓄積がおこり  $O_s^h$  の量は減少するので、反応速度は気相  $CO$  分圧に一次に依存しはくはるであらう。これは実験結果に矛盾する。

$CO$  で充分還元した表面及び反応の定常状態下にある表面で  $CO_2$ - $CO_2$  応答を追跡すると同時に  $CO$ - $CO$  応答をも追跡し、それぞれの結果の一部を Fig. 4-34, Fig. 4-35 に示した。2つの図から明らかたように  $CO_2$  の吸着によって触媒の電導度は全く変化しなかった。Elovitch, Margolis<sup>(430)</sup> は  $MnO_2$  上の  $CO_2$  の吸着によって電導度の変化を観測し  $CO_2$  は donor type の吸着であるとしたが、ここでの結果とは一致しない。したがって、ここでの結果は  $CO_2$  は Yenikeyer<sup>(431)</sup> が  $ZnO$  上のその吸着の際観測したように  $MnO_2$  上にも electron の移動なしに吸着することを示している。

更に反応の定常状態における触媒の電導度( $\sigma$ )をそのときの反応速度と共に測定し  $CO$  分圧に対し plot したのが Fig. 4-36 である。電導度は  $P_{CO}$  に無関係に一定値を示した。このように  $P_{CO}$  の上昇と共に反応で生成された吸着  $CO_2$  量が増加する(後で 4-4-2(3) 節に示す)にもかかわらず  $\sigma$  が一定値を示したことは、吸着  $CO_2$  が電氣的に中性であることを示し先の結論と一致する。

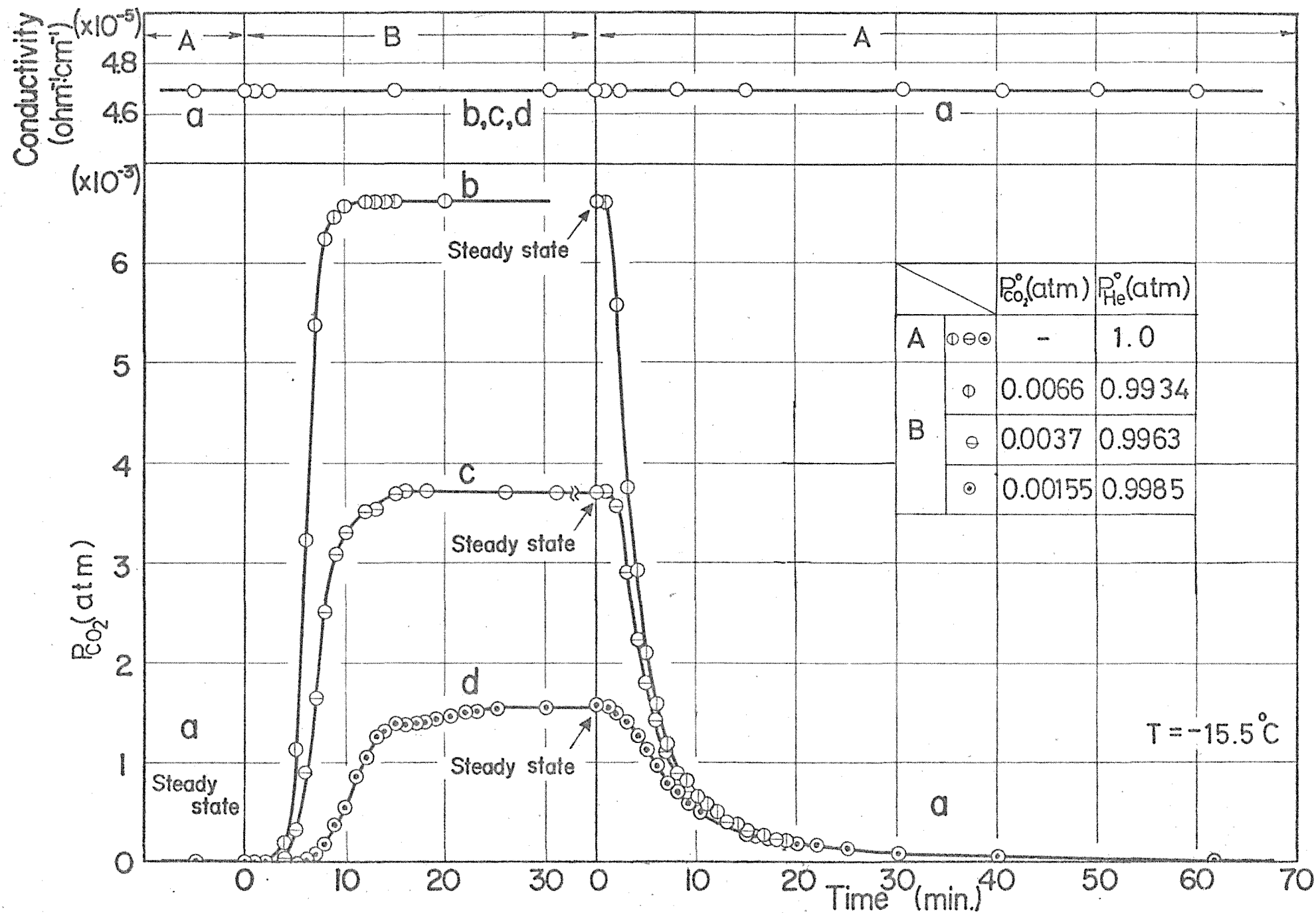


Fig4-34.  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2$  - Conductivity response on a reduced catalyst.



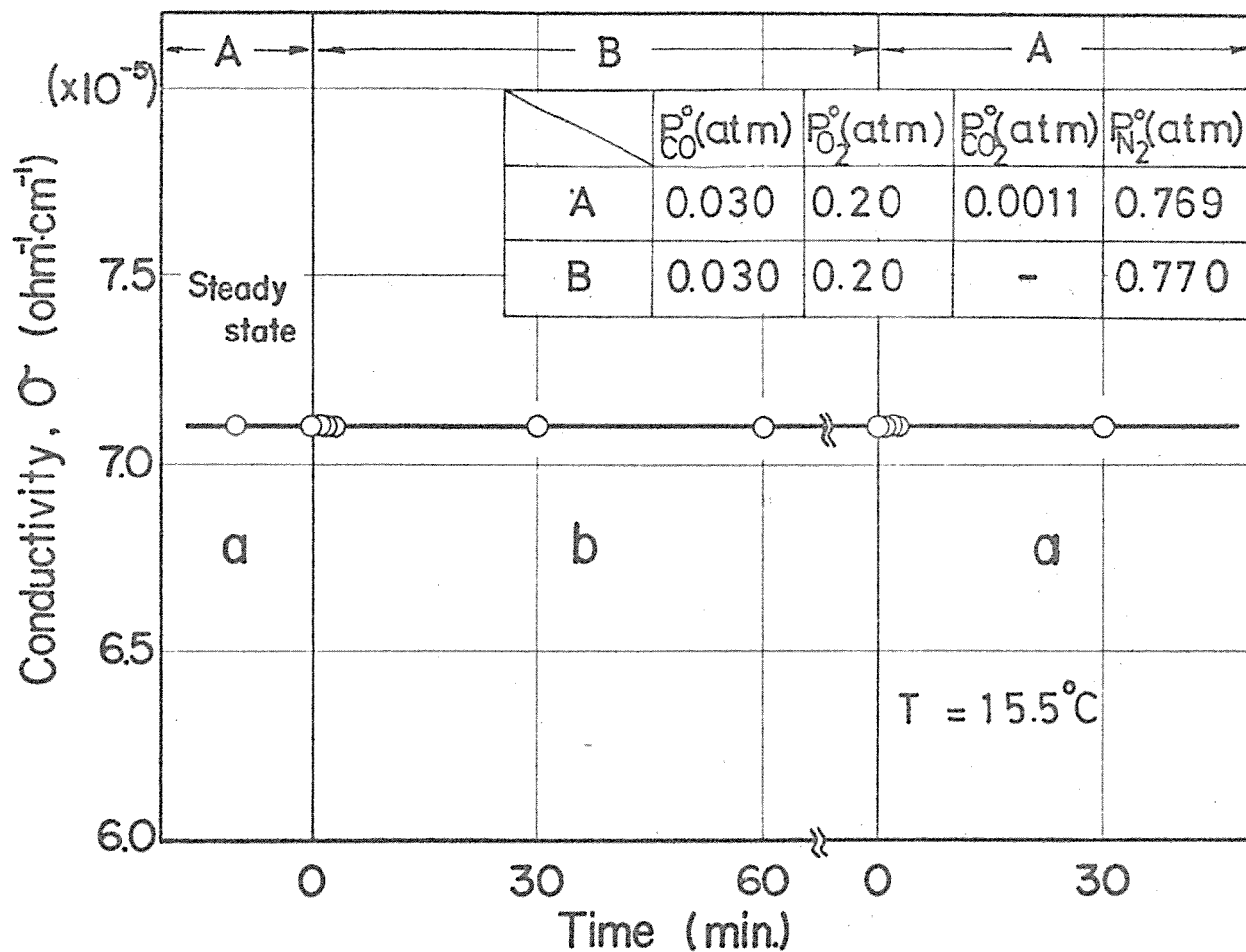


Fig.4-35.  $\text{CO}_2$  -  $\sigma$  response.

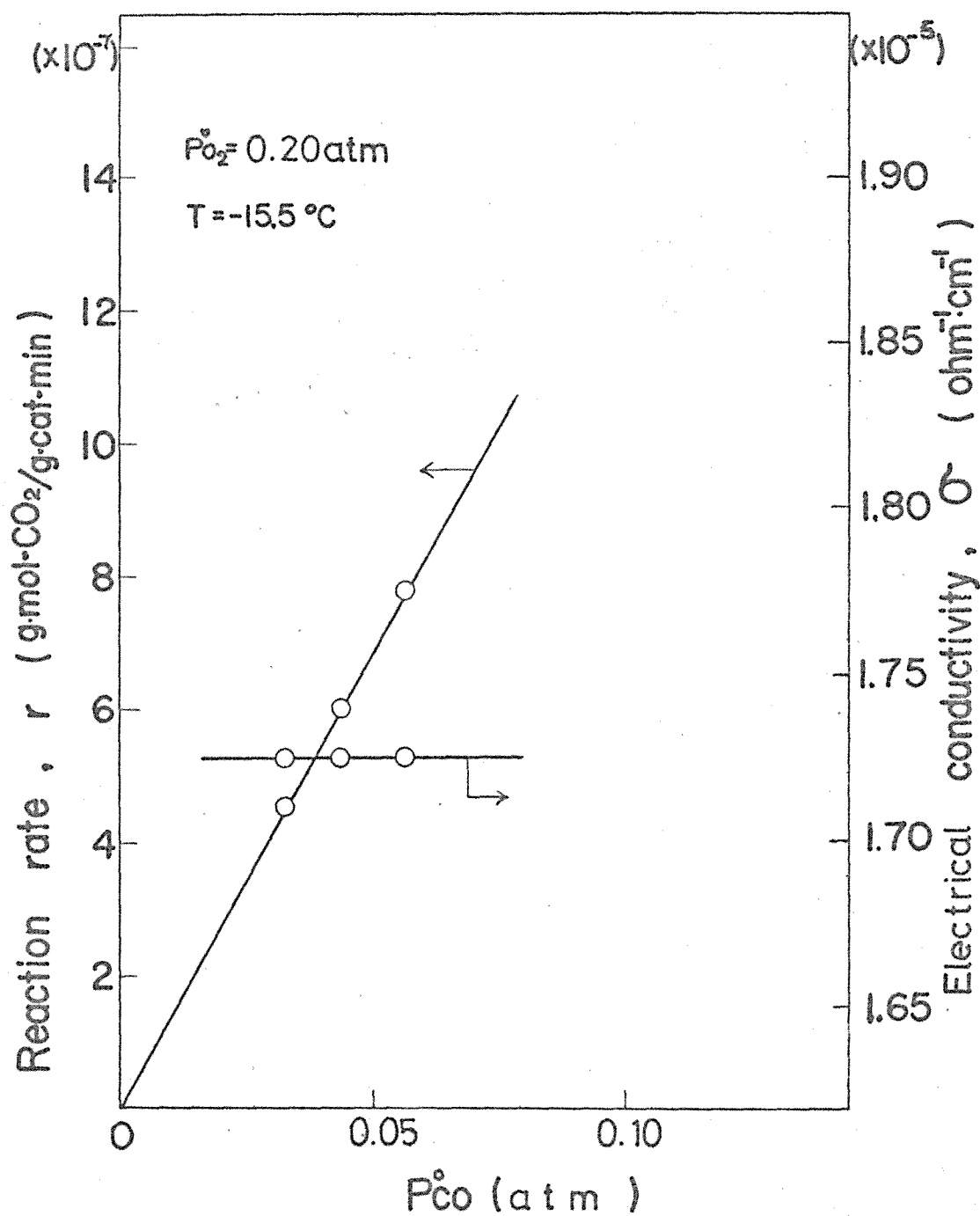


Fig4-36 The electrical conductivity and the reaction rate as a function of  $P_{CO}^{\circ}$ .

### (3) CO-CO<sub>2</sub> 応答曲線の図上解析

反応が定常状態になった後、反応混合ガス中のCO濃度だけをstep状に変化させCO-CO<sub>2</sub>応答を追跡し、結果をFig. 4-37に示した。応答曲線の形態はCO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 応答に類似しているが、新しい定常値への到達は遅い。気相CO濃度を再び初期の値にもどしたとき、CO-CO<sub>2</sub> 応答はもとの初期定常値にもどりこれらの応答が可逆的であることを示した。

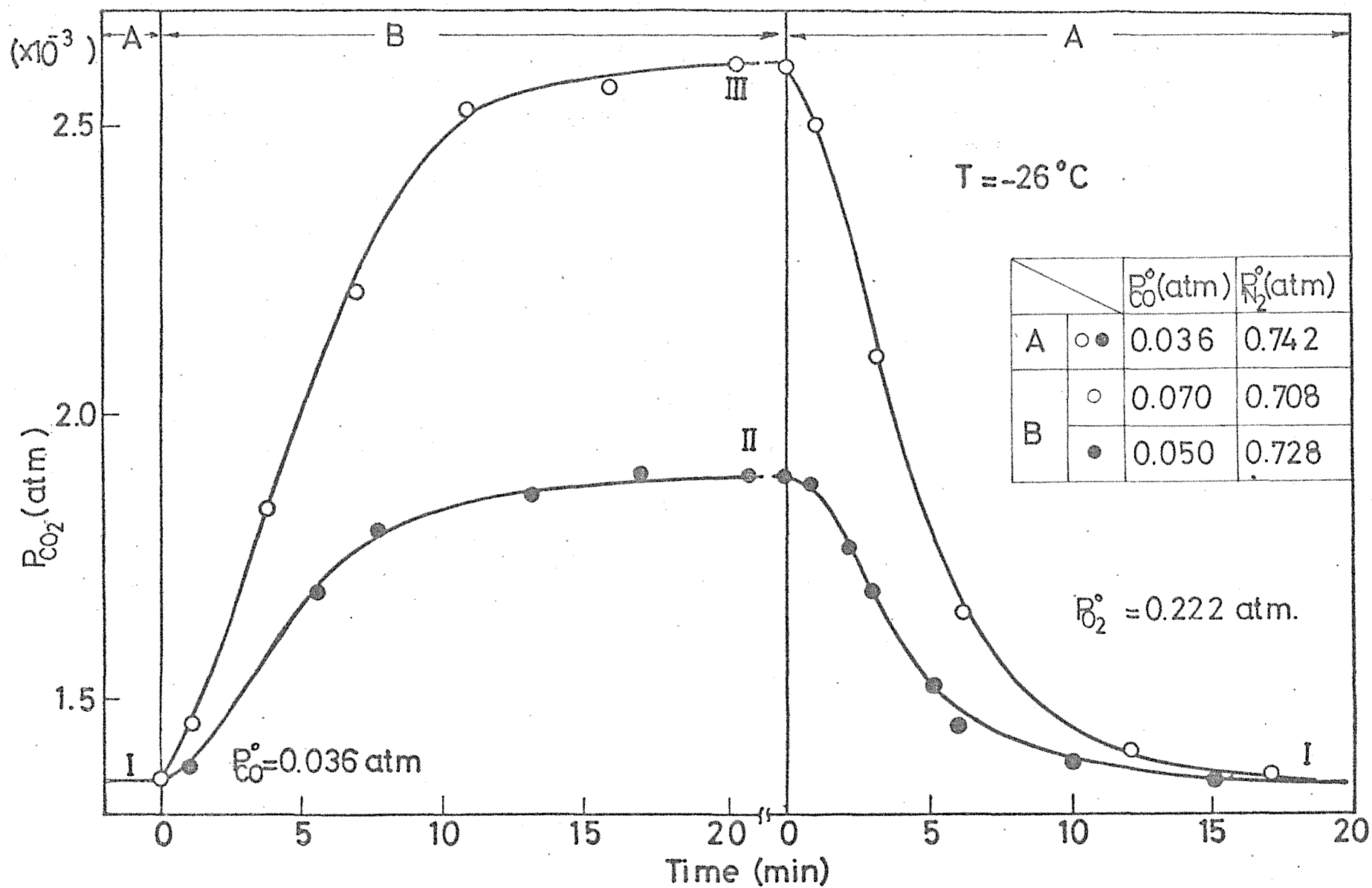
定常状態Ⅱ及びⅢにおける吸着CO<sub>2</sub>の量はⅠにおける量より多いが、それぞれの増加分をCO(inl, O)-CO<sub>2</sub> 応答の図上積分から求め更にその2つの量の外挿によってⅠのときの吸着量を求め、CO分圧に対してplotし結果をFig. 4-38の直線Ⅰに示した。次に反応で生成した気相CO<sub>2</sub>は反応器の長さ方向に直線状に分布していると近似し、反応器内の平均CO<sub>2</sub>分圧を出口CO<sub>2</sub>分圧の1/2としてそれに対応するCO<sub>2</sub>の平衡吸着量をFig. 4-32から求めplotしたのがFig. 4-38の直線Ⅱである。

直線Ⅰ, Ⅱの比較から分るようにCO-CO<sub>2</sub> 応答から求めたCO<sub>2</sub>の吸着量はそのときの平衡吸着量より約20%多い。この結果は反応で生成した吸着CO<sub>2</sub>の脱離が遅いことを強く示している。

### (4) 反応機構の推定

4-3節及びこれまでの考察から0°C以下の温度でのMnO<sub>2</sub>上でのCO酸化反応機構について以下のようにとめることができる。

i) 触媒表面には2種類の吸着酸素種O<sub>2</sub><sup>+</sup>及びO<sub>2</sub><sup>2+</sup>が存在し、

Fig4-37. CO - CO<sub>2</sub> response.

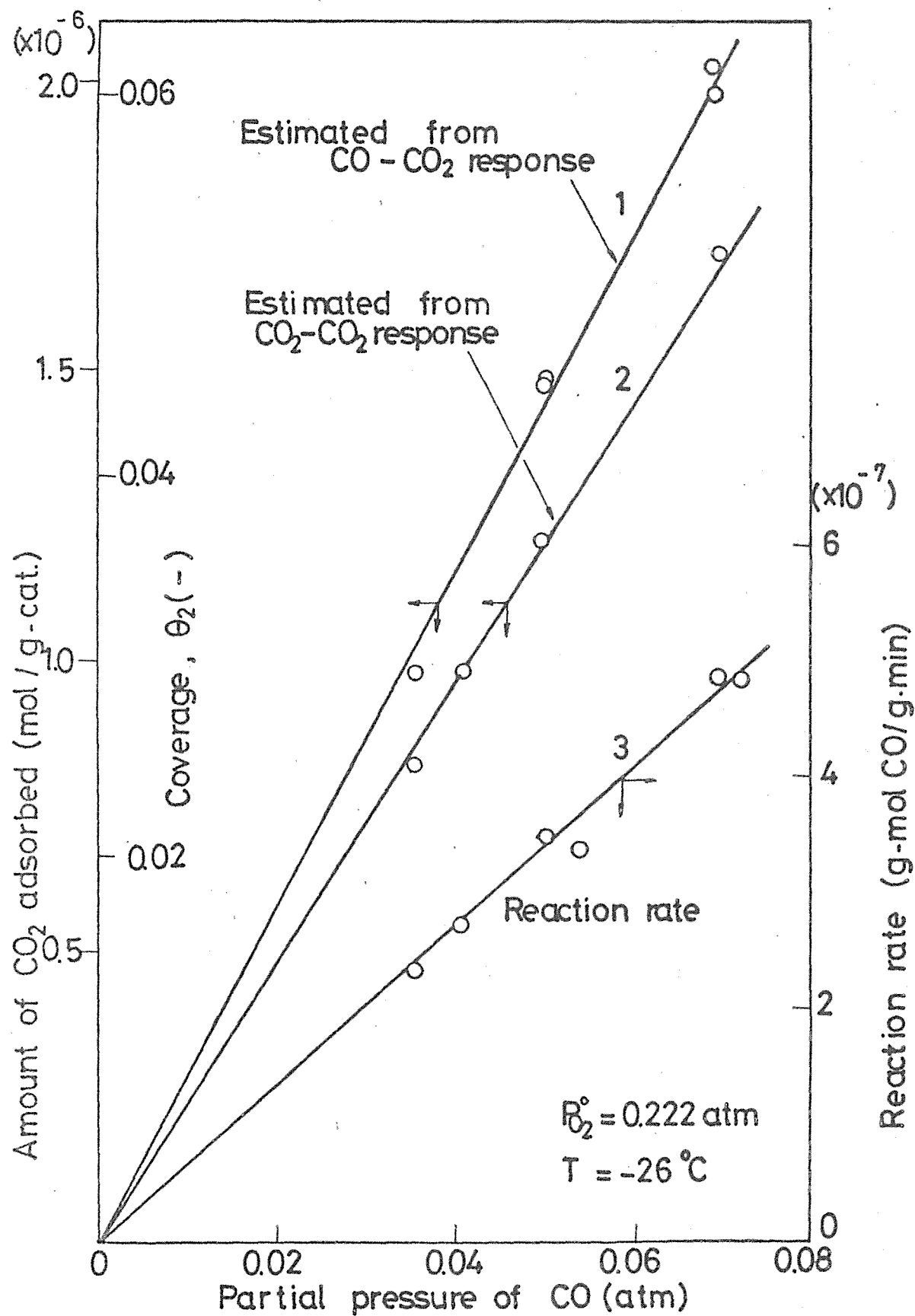


Fig4-38. The amount of adsorbed  $\text{CO}_2$  and the reaction rate as a function of  $P_{\text{CO}}^0$ .

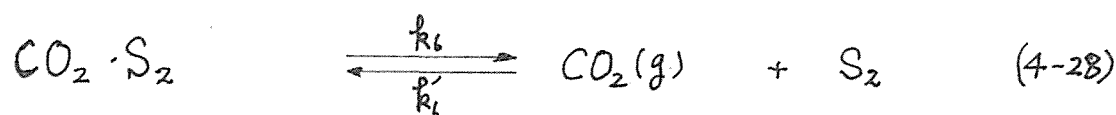
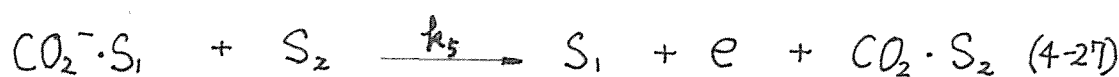
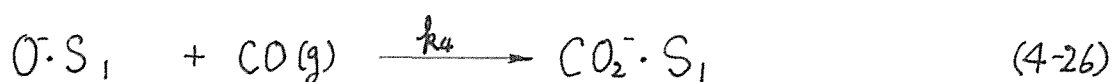
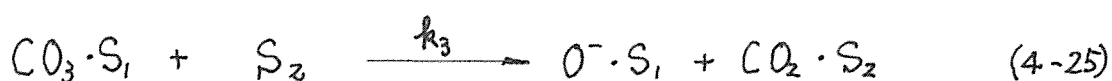
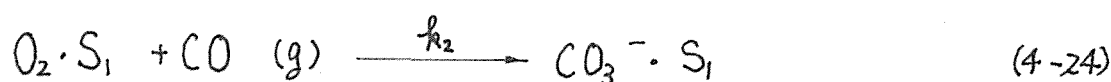
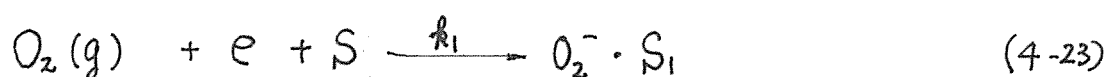
$O_2^{\bullet}$ の量は全吸着酸素量のうちのごく一部(100分の1以下)であり, それはion化している。この活性酸素は気相 $O_2$ によって素速く再生される。

ii) COは触媒表面に吸着せよ表面活性酸素と反応し中間体を作り, 素速く中性吸着 $CO_2$ に変化する。

iii) 反応で生成した $CO_2$ は中間体とは別のsiteに移動し可逆的に吸着する。

iv) 反応中に吸着している $CO_2$ は気相 $CO_2$ に対応する平衡吸着量より約20%多い。

上の結論を基に素反応で表式すると次のようになる。



ここで $S_1$ ,  $S_2$ はそれぞれ酸素と $CO_2$ の吸着siteである。

前の(2), (3)節で考察したように, 素反応(4-25), (4-27)の反応速度は素反応(4-24), (4-26)のそれに比べ非常に速い。

従って素反応 (4-24), (4-25) 及び素反応 (4-26), (4-27) はそれぞれ次の 1 つの step (4-29), (4-30) に書き換えることが出来る。



これによって全反応の速度解析は素反応 (4-23), (4-29), (4-30) (4-28) に基づいて行えば良い。

#### (5) 過渡応答曲線の simulation と実験結果との比較

素反応 (4-23), (4-29), (4-30), (4-28) に基づいて非定常状態における物質収支式を求めると

$$\frac{d P_{O_2}}{d t} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{O_2}^0 - P_{O_2}) - \frac{S_c RT}{\varepsilon} k_1 \theta_{v1} P_{O_2} \quad (4-31)$$

$$\frac{d P_{CO}}{d t} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{CO}^0 - P_{CO}) - \frac{S_c RT}{\varepsilon} (k_7 \theta_1 + k_8 \theta_1') \theta_{v2} P_{CO} \quad (4-32)$$

$$\frac{d P_{CO_2}}{d t} = \frac{2U}{\varepsilon L} (P_{CO_2}^0 - P_{CO_2}) + \frac{2 S_c RT}{\varepsilon} \left\{ k_6 \theta_2 - \frac{1}{2} k_6' \theta_{v2} (P_{CO_2}^0 + P_{CO_2}) \right\} \quad (4-33)$$

$$\frac{d \theta_1}{d t} = \frac{1}{q_{O_2}} (k_1 \theta_{v1} P_{O_2} - k_7 \theta_1 \theta_{v2} P_{CO}) \quad (4-34)$$

$$\frac{d \theta_1'}{d t} = \frac{1}{q_{O_2}} (k_7 \theta_1 - k_8 \theta_1') \theta_{v2} P_{CO} \quad (4-35)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{1}{g_{CO_2}} \left\{ (k_7\theta_1 + k_8\theta'_1)\theta_{v_2}P_{CO} + \frac{1}{2}k'_6\theta_{v_2}(P_{CO_2} + P_{CO_2}) - k'_6\theta_2 \right\} \quad (4-36)$$

ここで  $\theta_{v_1} = 1 - \theta_1 - \theta'_1$ ,  $\theta_{v_2} = 1 - \theta_2$ ,  $\theta_1, \theta'_1, \theta_2$  はそれぞれ  $O_2$ ,  $O$ ,  $CO_2(a)$  の表面被覆率である。

今  $P_{CO}$  を step 状に変化させた場合, (4-31)~(4-36) の初期条件は

$$\left. \begin{aligned} P_{O_2}^0 &= P_{O_2}^{i0}, & P_{CO}^0 &= P_{CO}^{n0}, & P_{CO_2}^0 &= 0, & \text{at } t=0 \\ P_{O_2} &= P_{O_2}^{is}, & P_{CO} &= P_{CO}^{is}, & P_{CO_2} &= P_{CO_2}^{is}, & \text{at } t=0 \\ \theta_1 &= \theta_1^{is}, & \theta'_1 &= \theta'_1^{is}, & \theta_2 &= \theta_2^{is}, & \text{at } t=0 \end{aligned} \right\} \quad (4-37)$$

(4-37) 式の初期条件のうち実験的に求められないのは  $\theta_1^{is}$ ,  $\theta'_1^{is}$  だけである。初期定常状態では  $d\theta_1^{is}/dt = d\theta'_1^{is}/dt = 0$  であるので、(4-35), (4-36) から  $\theta_1^{is}$ ,  $\theta'_1^{is}$  はそれぞれ次のように与えられる。

$$\theta_1^{is} = \frac{k_1 P_{O_2}^{is}}{k_7 \theta_{v_2}^{is} P_{CO}^{is} + k_1 P_{O_2}^{is} \left(1 + \frac{k_7}{k_8}\right)} \quad (4-38)$$

$$\theta'_1^{is} = \frac{k_1 P_{O_2}^{is}}{k_7 \theta_{v_2}^{is} P_{CO}^{is} + k_1 P_{O_2}^{is} \left(1 + \frac{k_8}{k_7}\right)} \quad (4-39)$$



反応条件及び(4)節の考察から  $P_{O_2}^{is} \gg P_{CO}^{is}$ ,  $k_1 \gg k_7$  であるので、次の式が成立する。

$$k_7 \theta_{V_2}^{is} P_{CO}^{is} \ll k_1 P_{O_2}^{is} \left(1 + \frac{k_7}{k_8}\right) \quad (4-40)$$

$$k_7 \theta_{V_2}^{is} P_{CO}^{is} \ll k_1 P_{O_2}^{is} \left(1 + \frac{k_8}{k_7}\right) \quad (4-41)$$

したがって (4-38), (4-39) 式は次のように書き換えられる。

$$\theta_1^{is} = \frac{k_8}{k_7 + k_8} \quad (4-42)$$

$$\theta_1^{is} = \frac{k_7}{k_7 + k_8} \quad (4-43)$$

(4-42), (4-43) 式から分るように  $\theta_1^{is}$ ,  $\theta_2^{is}$  は  $k_7$ ,  $k_8$  にのみ依存する。

(4-31) ~ (4-36) 式において未知の parameter は  $k_1$ ,  $k_b$ ,  $k'_b$ ,  $k_7$ ,  $k_8$  であるが,  $CO_2$  の吸着等温線から  $CO_2$  の吸着平衡定数は  $K_{CO_2} = 46 \text{ atm}^{-1} (-26^\circ C)$  と求まっているので  $k'_b = 46 k_b$  とすることが出来る。したがって未知の parameter は  $k_1$ ,  $k_b$ ,  $k_7$ ,  $k_8$  の4つである。これら4つの parameter の値を決定するために既往の最適化手法を用いて計算を行った。このとき使用した過渡応答データは Fig. 4-40 に示す  $P_{CO}^0 = 0.034$  から  $P_{CO}^0 = 0.07 \text{ atm}$  への step 変化に対する  $CO(\text{inlet}, 0) - CO$  応答であり、計算に用いた定数は以下に示す通りである。

$$q_{O_2} = 1.28 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$$

$$q_{CO_2} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mole/g}, T = 247^\circ K$$

$$U = 620 \text{ cm/min}, \quad \varepsilon = 0.5, \quad \rho_c = 1.94 \text{ g/cm}^3$$

得られた parameter の最適値は次に示した。

$$k_1 = 5.46 \times 10^{-3} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$$

$$k_6 = 9.8 \times 10^{-5} \text{ mole/g} \cdot \text{min}$$

$$k'_6 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$$

$$k_7 = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$$

$$k_8 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$$

上の値を用いて計算した結果を Fig. 4-39 (破線で見えている) に、同様に他の条件における simulation の結果も同じ図に示した (実線で見えた)。Fig. 4-39 から分るように計算曲線は実験曲線にほぼ良い一致を示した。更に CO-CO 応答を simulate した結果、Fig. 4-40 に示したように実験データと良い一致を示した。一方  $\theta_1$ ,  $\theta'_1$  の応答は経過時間に無関係に  $\theta_1$  は 0.98,  $\theta'_1$  は 0.02 と一定値を示し、更に  $\theta_1 \gg \theta'_1$  であることから反応下では活性酸素のうち  $O_2$  が大部分を占めていることを示した。この結果は低温における ion 化吸着酸素種の大部分は  $O_2$  である (4-32~4-34)

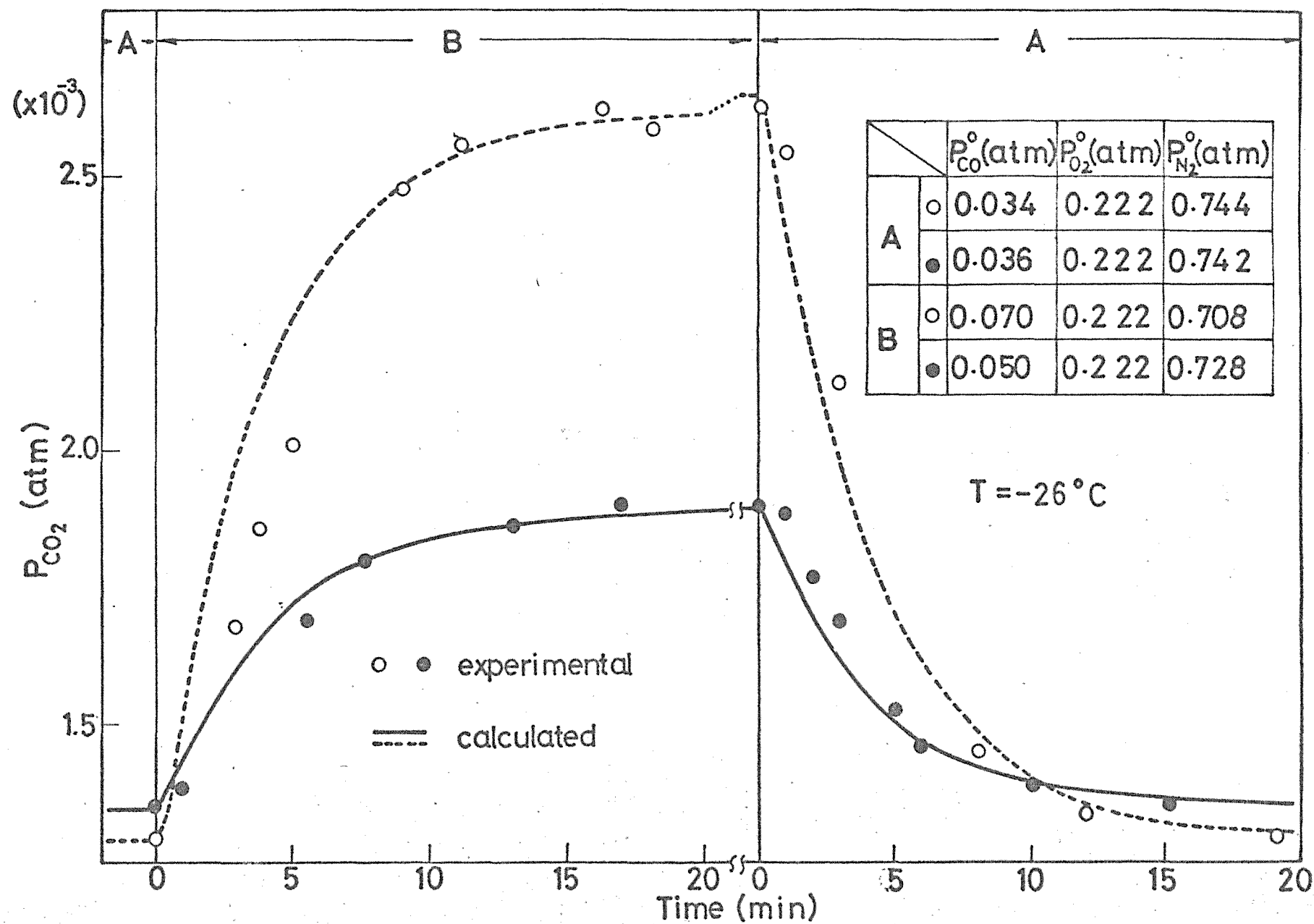


Fig.4-39. CO - CO<sub>2</sub> response.

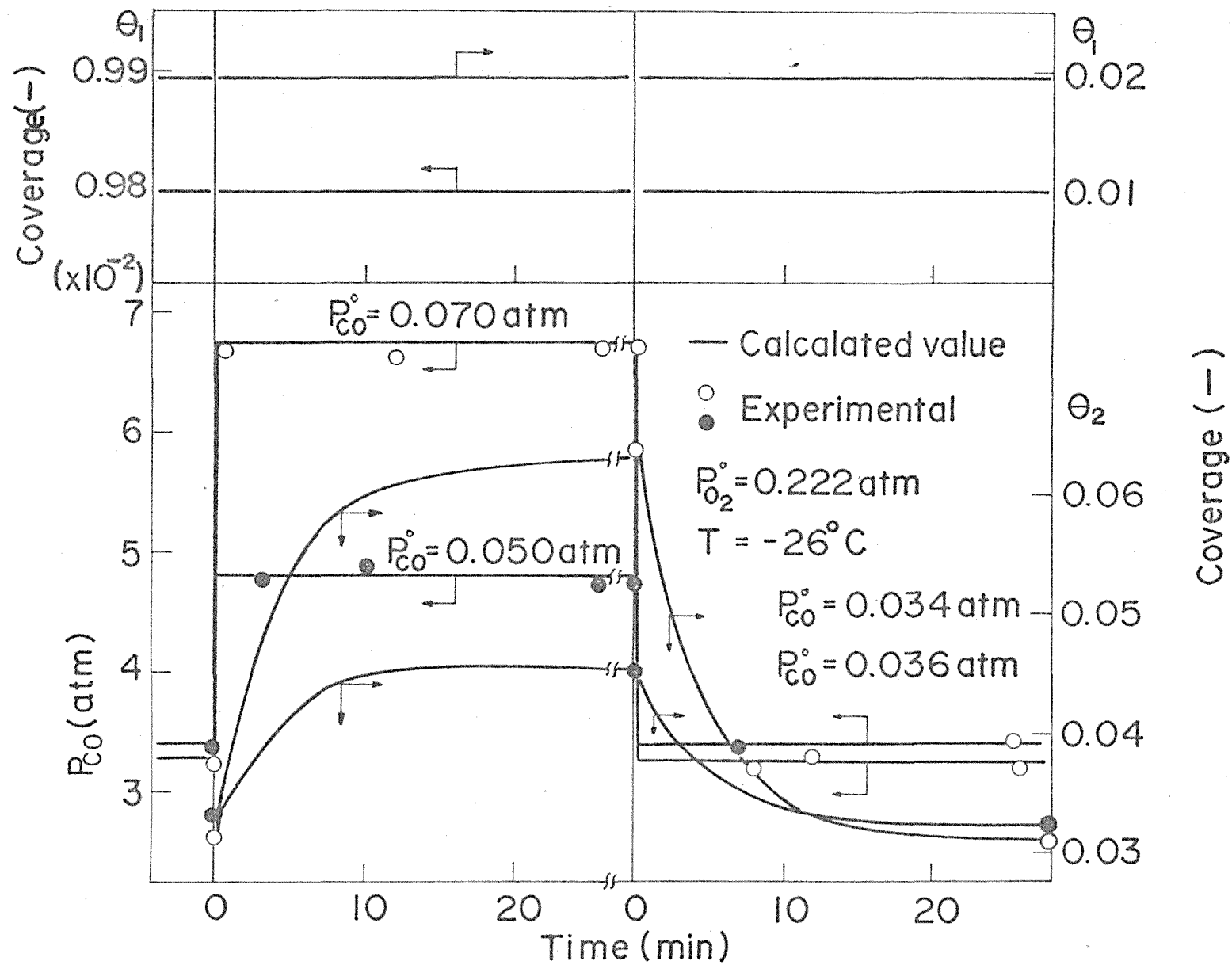


Fig.4-40. The experimental and calculated CO - CO and CO -  $\theta_1$ ,  $\theta_1$  and  $\theta_2$  response curves during the reaction.

という他の酸化物表面での ESR を用いた報告と矛盾しない。

更に同様の手順で酸化表面へ CO, O<sub>2</sub> 混合ガスを導入したときの CO(inc., O)-CO<sub>2</sub> 及び CO(dec., O)-CO<sub>2</sub> 応答を simulate し実験曲線と共に Fig. 4-41 に示した。図中の CO(inc., O)-CO<sub>2</sub> 応答ではすべての実験曲線を下まわっているが、これは 4-4-2(2)節で述べたように可逆吸着 CO<sub>2</sub> の他に強吸着 CO<sub>2</sub> が存在するためと考えられる。一方 CO(dec., O)-CO<sub>2</sub> 応答ではこの強吸着 CO<sub>2</sub> が非常にゆっくり脱離してくるため実験曲線は計算曲線を上まわるものと思われる。このように CO をゼロから導入又は導入 cut を行なったとき、その反応の定常状態間での step 変化の場合と異なり強吸着の CO<sub>2</sub> が吸脱着するので計算曲線と実験曲線とのずれが大きくなる。同様の傾向が充分酸化した表面へ CO(6%)-He 混合ガスを導入し、吸着酸素と CO との反応を行ない CO(inc., O)-CO<sub>2</sub> 応答を追跡した場合 (Fig. 4-42) も観測された。

一方反応の定常状態において  $\theta_2 \ll 1$  なので、CO<sub>2</sub> の生成速度は (4-29), (4-30) 式から次のように与えられる。

$$r_{cal} = \frac{2k_7 k_8}{k_7 + k_8} P_{CO} \quad (4-44)$$

上式に  $k_7 = 4.0 \times 10^{-6}$ ,  $k_8 = 2.0 \times 10^{-4}$  を代入すると次式を得る。

$$r_{cal} = 7.68 \times 10^{-6} P_{CO} \quad (4-45)$$

同様に (4-28) 式から

$$r_{cal} = k_6 \theta_2 - 23 k_6 P_{CO_2} = (0.951 - 23 x_{CO_2}) k_6 P_{CO} \quad (4-46)$$

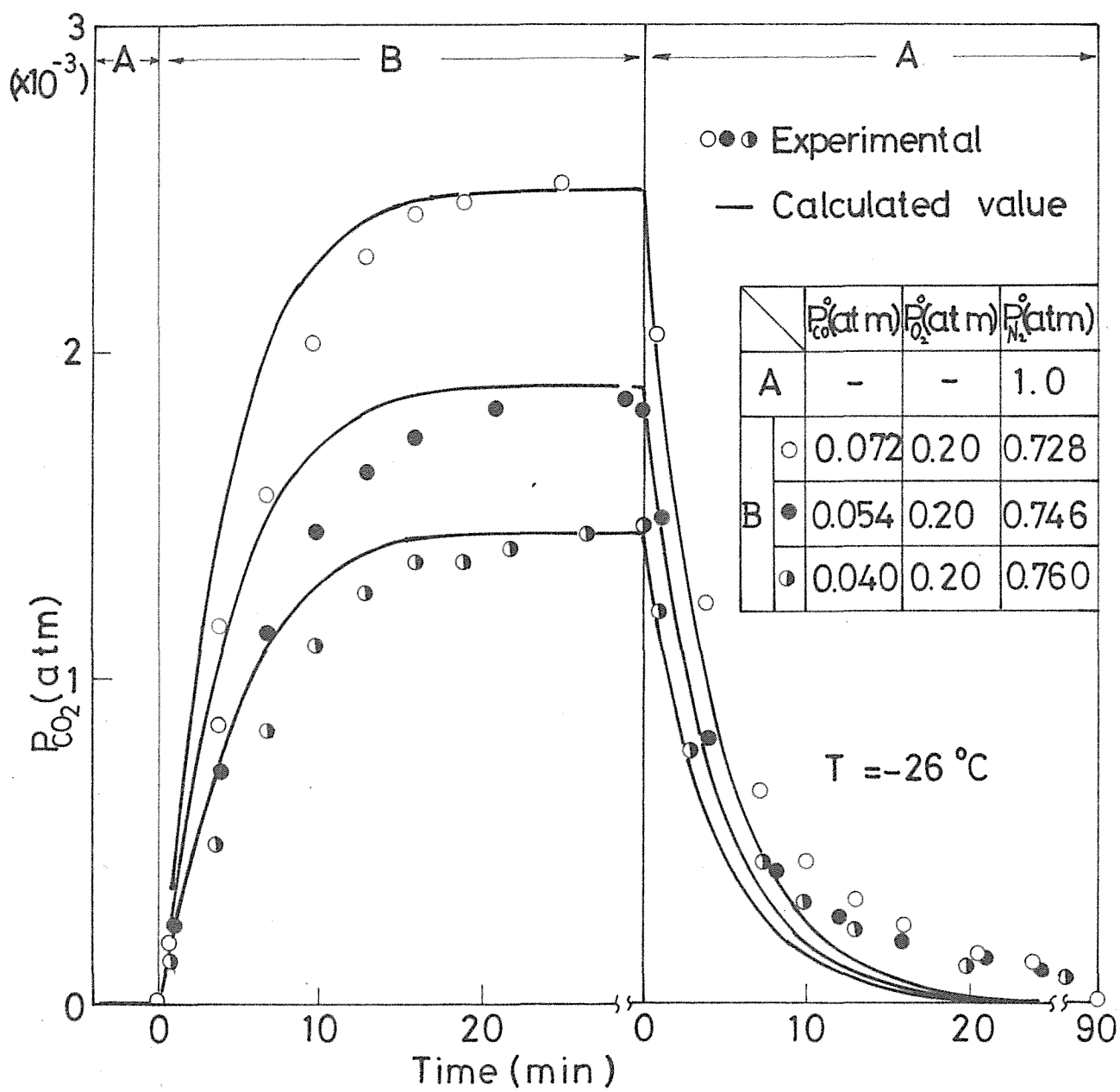


Fig4-41. CO - CO<sub>2</sub> response.

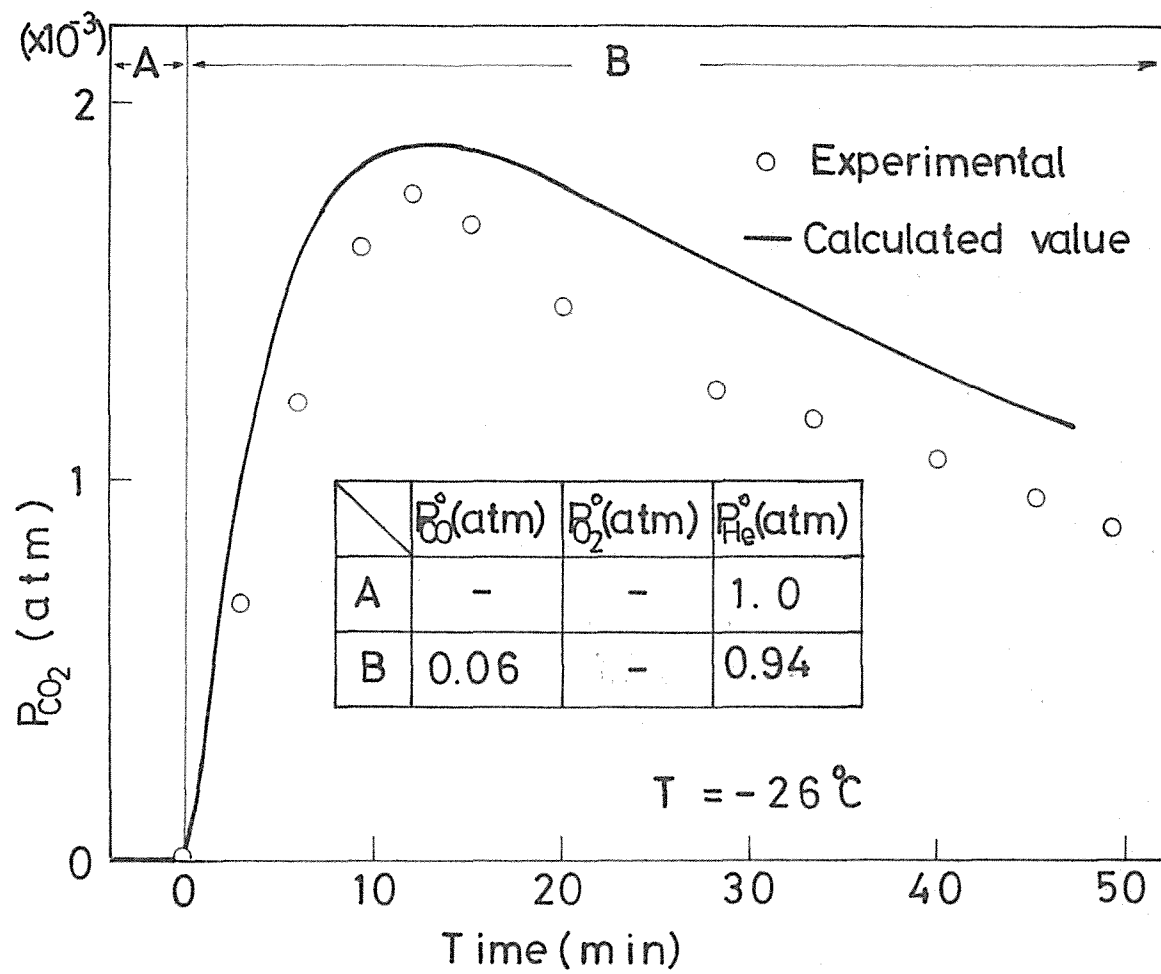


Fig.4-42. CO(inc.,0) - CO<sub>2</sub> response.

但し  $x'_{CO}$  は転化率である。

ここで  $x'_{CO} = 0.038$ ,  $k_6 = 9.8 \times 10^5$  を代入すると (4-46) 式は次のようになる。

$$r_{cal} = 7.55 \times 10^{-6} P_{CO} \quad (4-47)$$

上で示したように異なった素反応から求めた生成速度はほぼ同じ値を示した。これは反応の定常状態では各素反応速度は同じであることを示している。一方 Fig. 4-31 の直線から求めた実験による  $CO_2$  生成速度は次のように与えられる。

$$r_{exp} = 6.91 \times 10^{-6} P_{CO} \quad (4-48)$$

(4-45), (4-47) 式と (4-48) 式の比較から分る通りに計算による反応速度と実験による反応速度とほぼ良い一致を示した。これより示したいくつかの計算値と実験値との良い一致は、ここで提出した反応機構が妥当なものであることを示している。

更に先に simulation により求めた何の値の比較から、全反応のうちで気相  $CO$  と  $O_2$  との反応が最も遅く次に  $CO_2$  の脱離過程が遅いことが分るが、これらのことは先に示した実験結果、即ち反応速度が  $CO$  分圧に一次に依存すること及び反応中の  $CO_2$  の吸着量が気相  $CO_2$  分圧に対応する平衡吸着量よりも多いという結果とそれぞれ一致する。

#### 4-4-3. 本実験の要旨と結論

低温域における  $MnO_2$  上での  $CO$  酸化の反応機構を過渡応答法により詳細に調べた。気相成分の濃度ジャンプに対する出



口気相成分の濃度の応答と共に融媒の電導度の応答も同時に追跡した。応答曲線の解析から、反応は気相COとion化表面活性酸素 $O_2^{\cdot-}$ との反応によって進行し、生成した反応中間体は素速く中性吸着 $CO_2$ に変化することが示された。反応の定常状態における $CO_2$ の吸着量は気相 $CO_2$ 濃度に対応する平衡吸着量より多く存在することが分った。この結果はsimulationの結果とも一致した。

上の結果及び3-3節の結果を基に反応機構を提案し、それに基づいて過渡応答曲線のsimulationを行ない各素反応の速度定数を決めた。ここで示した速度解析の結果すべてが実験結果を充分満足させ、提出した機構が妥当なものであることを示した。

## References

- 4-1) Katz, M., "Advances in Catalysis", 5, 179 (1953)
- 4-2) Parravano, G., I.E.C., 58, 45 (1966)
- 4-3) Parravano, G., J.Catal., 8, 29 (1967)
- 4-4) Krauss, V.W., Z.Elektrochem., 53, 320 (1949)
- 4-5) Voltz, S.E., and Weller, S.W., J.Am.Chem.Soc., 76, 1586 (1954)
- 4-6) Maxim, I., and Braun, T., J.Phys.Chem.Solid 24, 537 (1963)
- 4-7) Uchijima, T., Takahashi, M., and Yoneda, Y., J.Cata., 9, 403 (1967)
- 4-8) Kolthoff, I.M., J.Am.Chem.Soc., 46, 2009 (1924)
- 4-9) Uchijima, T., Takahashi, M., and Yoneda, Y., Bull.Chem.Soc., Japan, 40, 2767 (1967)
- 4-10) Roginskii, S., and Zeldowitz, Ya.; Acta.Physicochim. U.S.S.R. 1, 554 (1934)
- 4-11) Brooks, C.S., J.Catal., 8, 272 (1967)
- 4-12) Kasatkina, L.A., and Zuev, A.P., Kinetika i Kataliz, 6, 476 (1965)
- 4-13) Mathieu, M.V., 3rd Congress on Catalysis 2, 780 (1964)
- 4-14) Saito, K., Nihon Kagaku Zasshi, 72, 59 (1951)
- 4-15) Klier, K., J.Catal., 8, 14 (1967)
- 4-16) Klier, K., and Kuchynka, K., J.Catal., 6, 62 (1966)
- 4-17) Winter, E.R.S., J.Catal., 6, 35 (1966)
- 4-18) Maschenko, A.I., Kazanskii, V.B., Parashkii, G.B., and Sharapov, V.M., Kinetika i Kataliz, 8, 853 (1967)
- 4-19) Horiguchi, H., Setaka, M., Sancier, K.M., and Kwan, T., Proceedings 4th Intl.Cong.Catal., 81, (Moscow, 1968)

- 4-20) Tanaka, K., and Blyholder, G., J. Phys. Chem., 76, 3184 (1972)
- 4-21) Barry, T.I., and Stone, F.S., Proc. Roy. Soc. Ser. A255,  
124 (1960)
- 4-22) Doerffler, W., and Hauffe, K., J. Catal., 3, 156 (1964)
- 4-23) Benton, A.F., J. Am. Chem. Soc., 45, 900 (1923)
- 4-24) Bruns, B.P., and Shurmovskaya, Yu.M., Zhur. Fiz. Khim., 32,  
2137 (1958)
- 4-25) Mooi, J., and Selwood, P.W., J. Am. Chem. Soc., 74, 2461 (1952)
- 4-26) Davydov, A.A., Shchekochikhin, Yu.M., and Keier, N.P.,  
Kinetika i Kataliz, 11, No. 5, 1230 (1970)
- 4-27) Little, L.H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species",  
Academic Press, London (1966)
- 4-28) Stone, F.S., Adv. Catal., 13, 1 (1962)
- 4-29) Elovitch, S.Yu., Sec. Intern. Congr. Surface Activity II,  
p. 252 London (1957)
- 4-30) Elovitch, S.Yu., and Margolis, L.Ya., Izvest. Akad. Nauk,  
21, 306 (1957)
- 4-31) Yenikeev, E.KH., Problemy Kinetika i Kataliza, 10, 88  
(1960)
- 4-32) Doi, Y., Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 803 (1971)
- 4-33) Tarama, K., Yoshida, S., Ishido, S., and Doi, Y., Bull. Chem.  
Soc. Japan, 42, 1161 (1969)
- 4-34) Cornaz, P.F., Van Hooff, J.H.C., Pluum, F.J., and Schuit, G.  
C.A., Discuss. Faraday Soc., 41, 290 (1966)

## 第5章 $Pb_3O_4$ による CO 酸化反応

### 5-1 従来の研究と本実験の目的

$Pb_3O_4$  による CO 酸化反応に関しては、その触媒活性が小さいことからこれまでその報告はほとんど目につかず、Makishima<sup>5-1)</sup> が酸化物触媒の CO 酸化活性序列にその中の一つとして加えている程度である。しかし  $Pb_3O_4$  が過剰酸素をもち過酸化水素の分解活性があることは Miyazawa, Inoue, Kawaguchi<sup>5-2)</sup> によって調べられており、この結果に基づけば、この触媒が CO 酸化活性をもつことは充分予想される。

この章では過剰酸素をもち酸化物の CO 酸化機構を調べる 1 つの sample として  $Pb_3O_4$  触媒をとりあげ、その上での CO 酸化の反応物濃度ジャンプによる過渡挙動を詳細に調べ、応答曲線の解析から妥当な反応機構を提出するとともに各素反応の速度定数の決定を行なうことを目的としている。更にこれまで適用例のない反応温度のラングム入力に対する反応生成物の応答に関しても、この研究で用いてきた数学モデルの適用を行なった。

### 5-2 実験方法

$Pb_3O_4$  は特級  $Pb(NO_3)_2$  を熱分解することにより次のような手順で調製した。即ち、 $Pb(NO_3)_2$  を空気気流中で  $380^\circ C$ , 5 時間熱分解し  $PbO$  を作製し、これを酸素気流中で  $470^\circ C$ , 30 時間加熱することによりゆっくりと完全に  $Pb_3O_4$  にまで酸化した。出来た sample の X 線解析から  $Pb_3O_4$  以外の構造の

ものの存在を認めなかった。触媒として用いた sample は 42 ~ 60 mesh で、BET 表面積は  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

$\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  及び  $\text{He}$  は市販のもので、dry ice-methanol trap を通して除湿して用いた。反応器は内径 5 mm の Pyrex glass 管で、50 g の触媒を充填して用いた。反応器を流動砂浴に浸すことにより目的温度に対して  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  の精度で制御した。

全ガス流速は特別の場合を除きすべて、 $167 \pm 2 \text{ mL (NTP)}/\text{min}$  であった。ガス組成の変化は希釈ガスとして  $\text{N}_2$  又は  $\text{He}$  を用いることにより行なった。用いた反応装置固有の遅れは、 $\text{He}-\text{N}_2$  混合ガスで調べた結果、15 秒以下で反応の応答の遅れに比べ小さく無視出来ることを確かめた。反応条件として全転化率を常に 0.05 以下になるように選定した。

反応ガスの分析はガスクロマトグラフで行ない、充填剤として  $\text{O}_2$  の分析にはモレキュラーシーブ 5 A,  $\text{CO}_2$  の分析には Porapak S を用いた。又、表面酸素種の酸化力分布の測定には KI 法を用いた。

### 5-3. 実験結果と考察

#### (1) $\text{CO}$ の過渡挙動

反応機構を考える初めの問題として、 $\text{CO}$  が触媒表面に吸着するかどうかを調べるために  $\text{CO}-\text{CO}$  応答の追跡を行なった。結果を Fig. 5-1 に示すように、 $\text{CO}-\text{CO}$  応答は瞬時応答を示し  $\text{CO}$  の吸着は認められなかった。この結果は次の実験結果からも支持された。

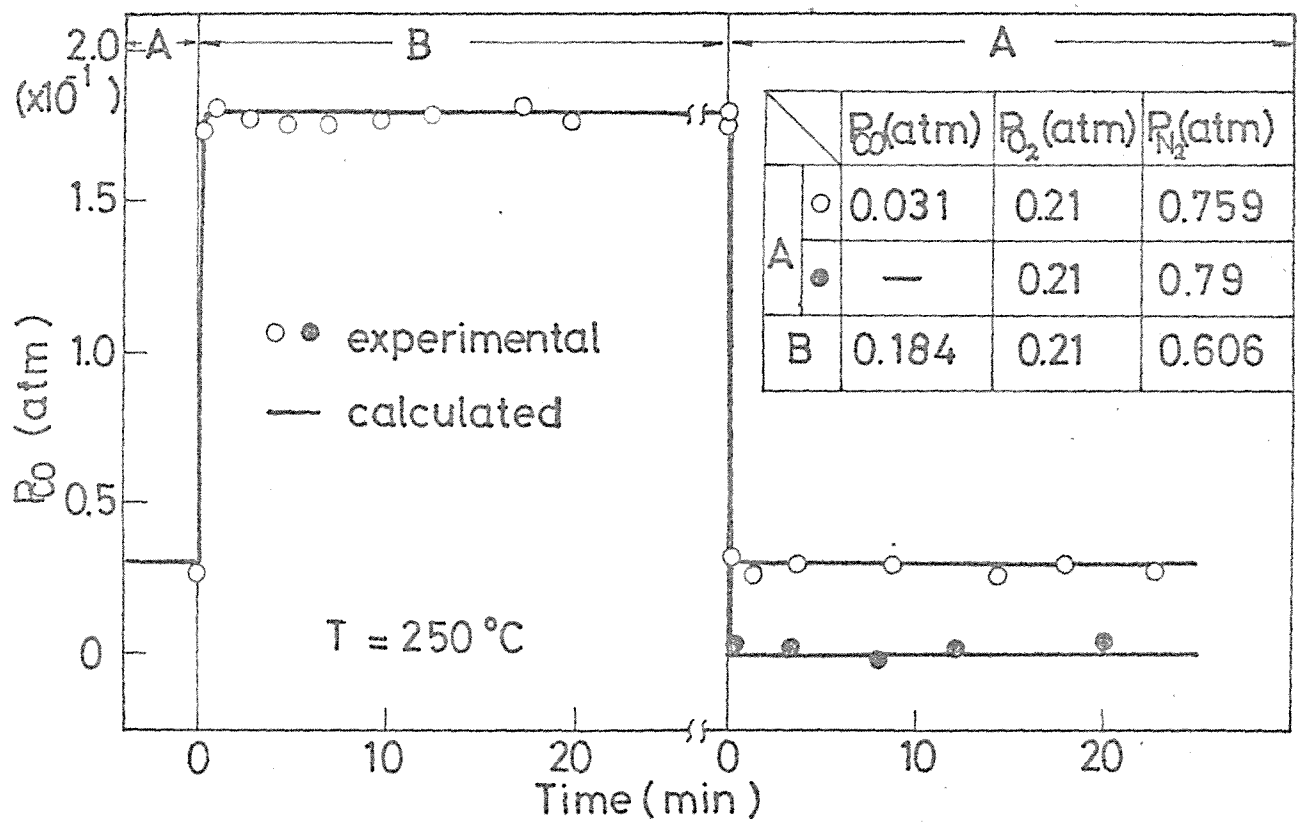


Fig.5-1. CO - CO response.

反応が任意の反応ガス流中で定常状態になった後、入口  $\text{CO}$  濃度をゼロにするとしても純  $\text{He}$  ガス流又は  $\text{He} + \text{O}_2$  混合ガス流にステップ変化させ、それぞれの場合の出口  $\text{CO}_2$  の応答を追跡し結果を比較した。もし吸着  $\text{CO}$  が触媒表面に存在していると考えれば、 $\text{He} + \text{O}_2$  混合ガス導入の場合には気相  $\text{O}_2$  と吸着  $\text{CO}$  との反応がおこるため、純  $\text{He}$  ガスを導入した場合に比べ  $\text{CO}(\text{dec.}) - \text{CO}_2$  応答は多量の  $\text{CO}_2$  の脱離を示すはずである。しかし得られた  $\text{CO}(\text{dec.}) - \text{CO}_2$  応答曲線は全く同じ曲線に一致した。更に  $\text{CO} - \text{He}$  混合ガス中で5時間処理した触媒を、 $320^\circ\text{C}$   $\text{He}$  気流中で加熱処理しても脱離してくる  $\text{CO}$  又は  $\text{CO}_2$  は全く認められなかった。

これらの結果から  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  上での  $\text{CO}$  酸化反応は、気相  $\text{CO}$  が直接表面酸素種と反応する Rideal-Eley 機構で進行すると結論した。

## (2) $\text{CO}_2$ の過渡挙動

次に反応生成物である  $\text{CO}_2$  の吸着について調べるため、反応が(ガス組成  $P_{\text{CO}}^\circ = 0.035$ ,  $P_{\text{O}_2}^\circ = 0.21$ ,  $P_{\text{N}_2}^\circ = 0.755 \text{ atm}$ ) 定常状態になった後、 $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  濃度を变えずに種々濃度の  $\text{CO}_2$  を反応器入口に導入し  $\text{CO}_2(\text{inc.}) - \text{CO}_2$  応答を追跡した。ひき続き導入  $\text{CO}_2$  を切り、 $\text{CO}_2(\text{dec.}) - \text{CO}_2$  応答をも追跡した。得られた結果は Fig. 5-2 に ○, ●, ● 印で示すように  $\text{CO} - \text{CO}$  応答のように瞬時応答とはならず約3分間にわたる遅れを示し、 $\text{CO}_2$  が反応中に吸着していることを示した。更に  $\text{CO}_2$  導入後の新しい定常状態における出口ガス流中の  $\text{CO}_2$  の分圧が、反応で生成された  $\text{CO}_2$  分圧と入口から導入した  $\text{CO}_2$  分圧の和に等しいことから、

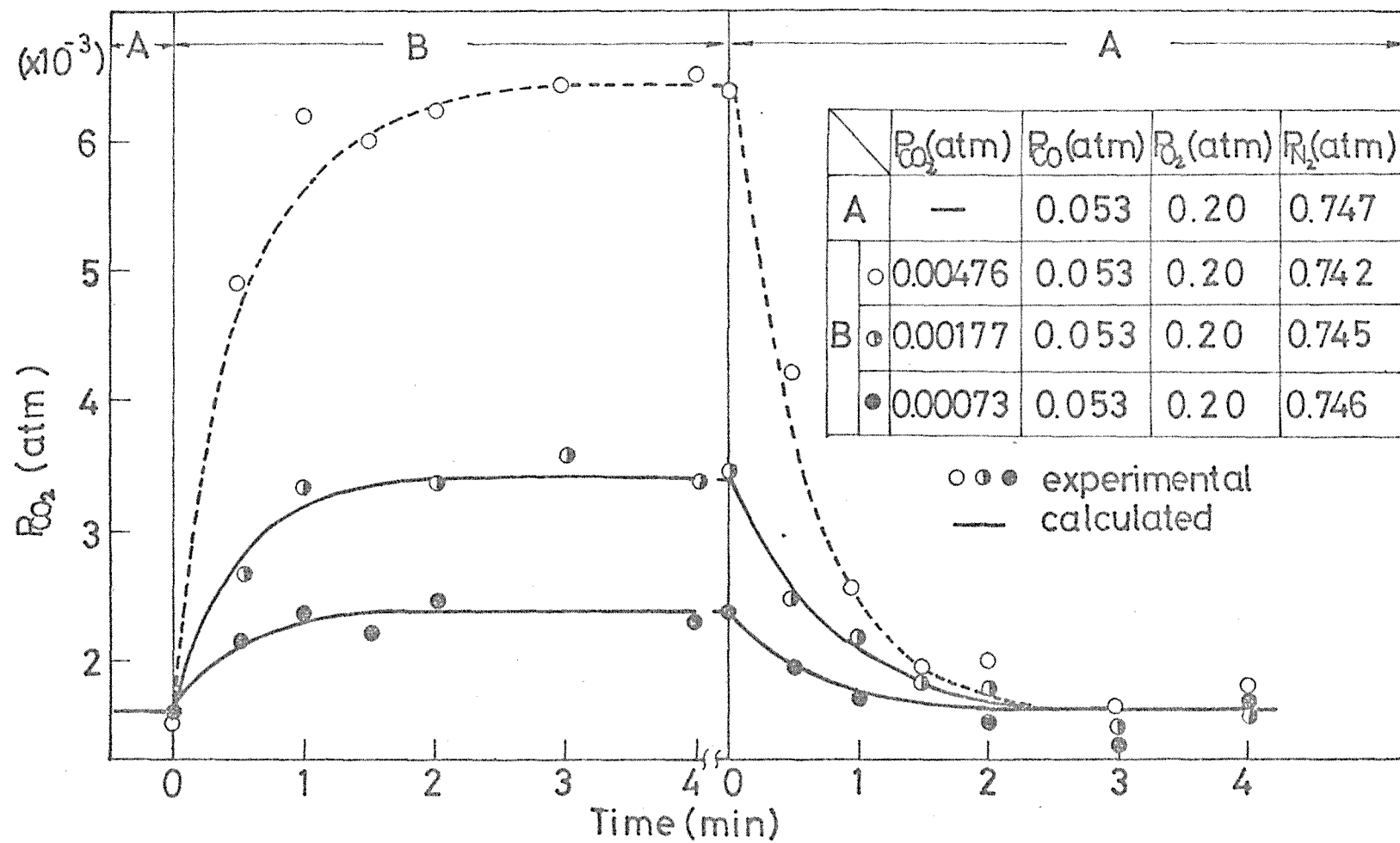


Fig.5-2.  $CO_2$ —  $CO_2$  response.



$\text{CO}_2$  の吸着によって反応速度が影響を受けたいことを示した。これらの結果は  $\text{CO}_2$  の吸着 site が酸素のそれと異なっていることを示唆している。何故なら、もし両者同じ吸着 site であるとき  $\text{CO}_2$  の吸着によって酸素の吸着量が減り、結果として反応速度も低下させるはずである。

上で示した Fig. 5-2 の  $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$  及び  $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答曲線の図上積分から、それぞれの導入  $\text{CO}_2$  分圧の場合について吸着  $\text{CO}_2$  量及び脱離  $\text{CO}_2$  量を求め、両者を比較した結果いづれも良い一致を示した。この両者の良い一致は  $\text{CO}_2$  が触媒表面に可逆的に吸着することを示している。更に、このようにして求めた吸着  $\text{CO}_2$  量の導入  $\text{CO}_2$  分圧に対する plot が Langmuir 吸着等温線に一致することから、 $\text{CO}_2$  の飽和吸着量は  $25^\circ\text{C}$  の場合  $3 \times 10^{-6} \text{ mole/g}$  と推算した。

### (3) $\text{CO}$ 酸化に活性な酸素の決定

先に 4-2 節で、酸化物表面に吸着した酸素種の性質は同じではなく、酸化力に関して広く分布しており、触媒活性を示すものはそれ等の酸素の一部であることを明らかにした。同様にして  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  表面の  $\text{CO}$  酸化に活性な酸素種の量を決定するために、KI 法を用いると共に過渡応答法も併用して検討した。はじめに吸着酸素の反応性を調べるため、気相に酸素の存在しない系で吸着酸素と気相  $\text{CO}$  との反応も過渡応答法によって行なった。即ち触媒を  $\text{O}_2(20\%) - \text{N}_2$  気流中で充分酸化した後、そのガス流を  $\text{CO}(4.5\%) - \text{N}_2$  気流にステップ変化させ  $\text{O}_2(\text{dec.}, 0)$ ,  $\text{CO}(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$  応答を 5 時間追跡した。結果を Fig. 5-3 に示すように、 $\text{CO}_2$  の生成速度は応答初期に素早く最大値に

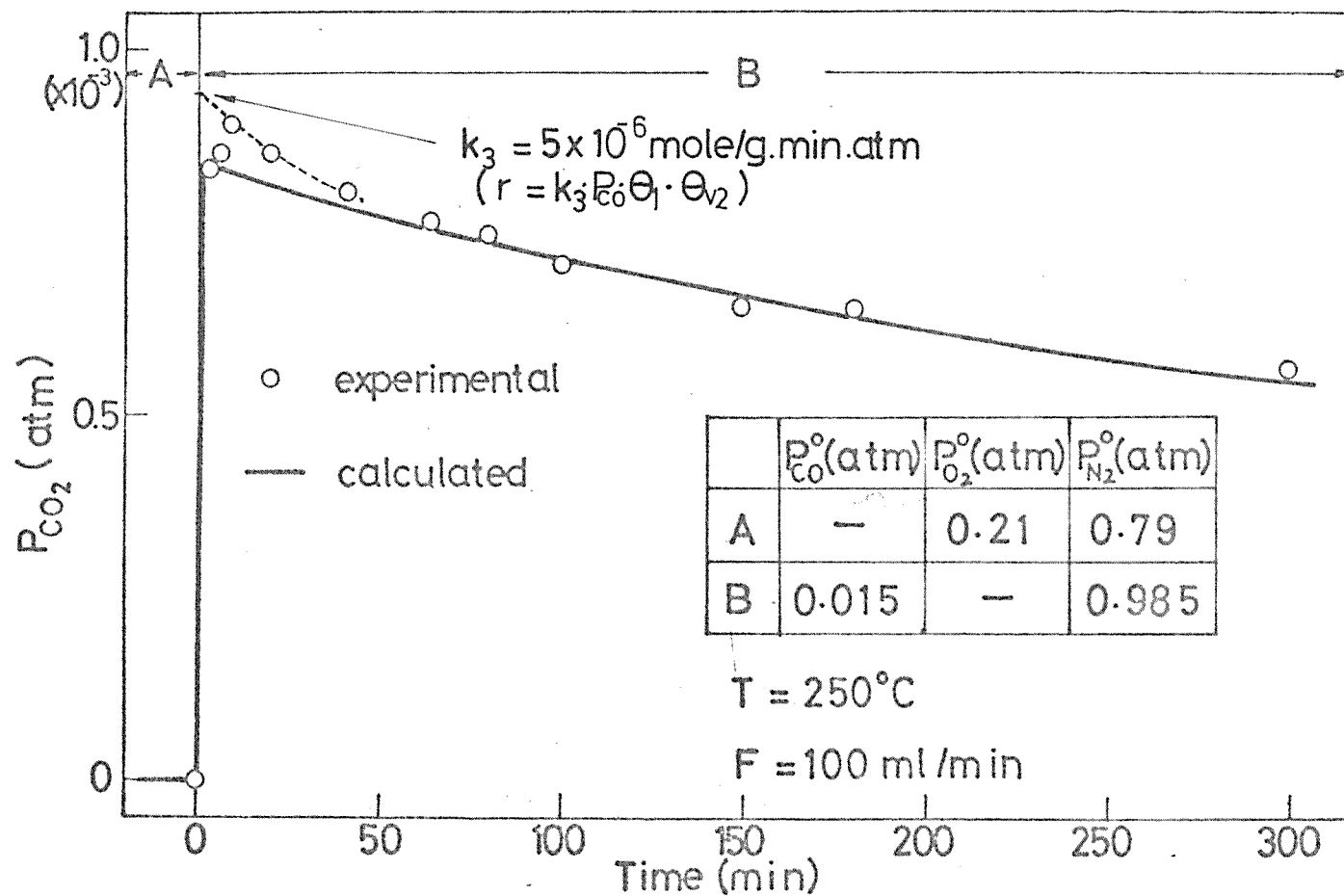


Fig.5-3.  $\text{CO}(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$  response.

達し、その後ゆっくりと減衰する over-shoot 型の応答を示した。この Fig.5-3 の  $\text{CO}(\text{inlet})-\text{CO}_2$  応答の図上積分から、気相  $\text{CO}$  と  $\text{CO}$  酸化に活性な酸素との間の反応によって生成された  $\text{CO}_2$  の量が求められる。こうして求めた  $\text{CO}_2$  量は化学量論から気相  $\text{CO}$  によって還元された酸素量に換算出来、その量は5時間までの還元では  $4.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  の酸素量として求めた。この値は、 $\text{CO}$  還元前に触媒を  $\text{He}$  中で30分処理しても全く変化がなかったが、10時間の処理ではわずかの減少が認められた。この結果は吸着酸素の脱離が非常に遅いことを示している。

一方 fresh 触媒及び数時間  $\text{CO}$  で還元した触媒の表面酸素量を KI 法によって測定し、得られたこれらの積分曲線を Fig.5-4 に、その微分曲線を Fig.5-5 に示した。Fig.5-5 から分るように、触媒の表面酸素種は  $\text{MnO}_2$  の場合と同様に酸化力が  $\text{O.P.} > 9$  のものと  $\text{O.P.} < 9$  のものの2種類に分けることが出来、このときも同じくそれぞれ  $\text{O}_s^h$  及び  $\text{O}_s^l$  と名づけた。得られた微分曲線の比較から、 $\text{CO}$  で任意の時間還元した触媒の酸素の酸化力分布は fresh 触媒のそれに比べ、 $\text{O}_s^l$  はほとんど変化しないが  $\text{O}_s^h$  の量が減少していることを示した。この結果は  $\text{O}_s^h$  が  $\text{CO}$  酸化に対して活性であることを示している。ここで fresh 触媒の表面に最初に存在していた  $\text{O}_s^h$  の量は  $6.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  であり、 $\text{CO}$  で5時間還元した後触媒表面に存在していた  $\text{O}_s^h$  量は  $3.1 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  であった。この両者の差は  $\text{CO}$  により還元され消失した酸素量に相当し、その値は  $3.1 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  であった。この値は先に過渡応答法で求めた値  $4.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  と近い値を示している。

この  $\text{CO}$  酸化に活性な酸素種  $\text{O}_s^h$  の反応の定常状態におけ

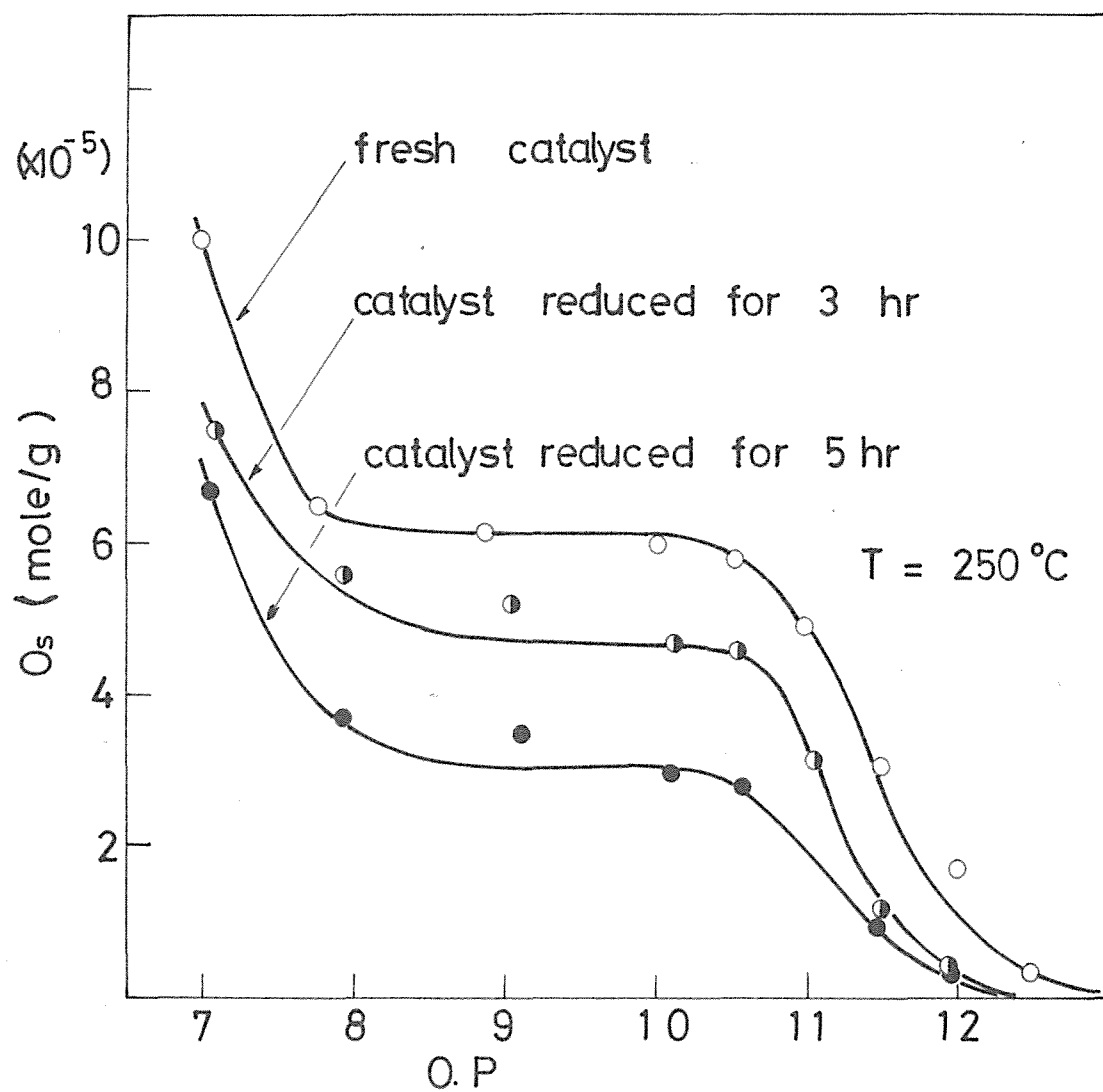


Fig.5-4. Variation of the amount of  $O_s$  caused by the reduction with CO.

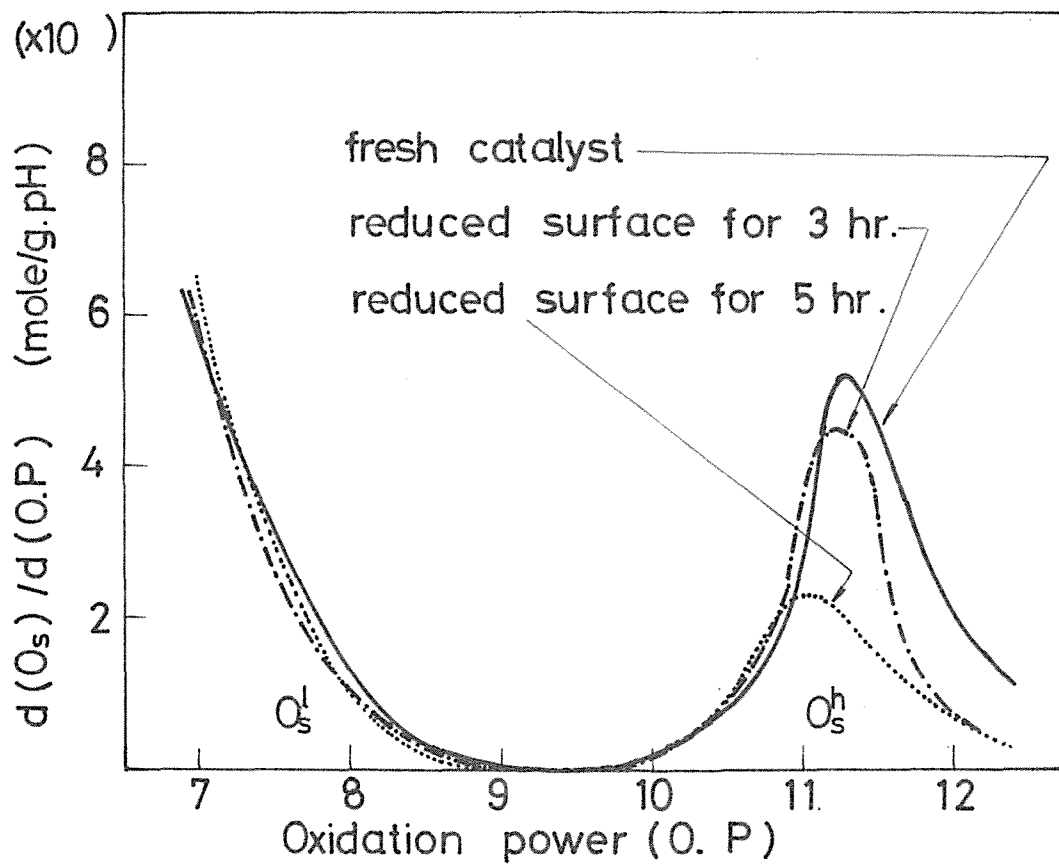
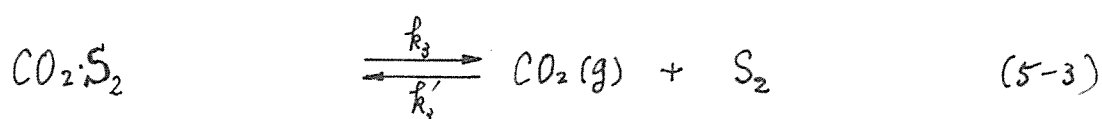
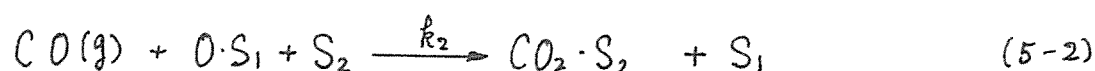
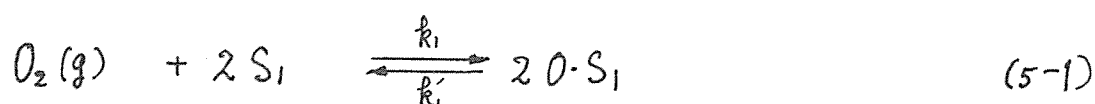


Fig.5-5. Variation of the distribution curves of oxidation power of the surface oxygen caused by the reduction with CO.

る量を調べるため、種々の CO 濃度で定常状態下にある触媒について KI 法を適用し、その測定結果とその時の反応速度と共に Fig.5-6 に示した。Fig.5-6 から分るように、 $O_2^h$  の量は気相 CO 分圧の上昇とともに僅かに減少する傾向を示し、定常反応速度はほとんど一次に依存した。この  $O_2^h$  の減少の理由として、1).  $O_2$  と CO 又は  $CO_2$  の競争吸着による、2).  $O_2$  の吸着が充分速くない、ことのいずれかと考えられる。しかし 1) については、先に述べたように CO は触媒表面に吸着せず、 $CO_2$  の吸着 site は酸素のそれとは異なると考えられるので除かれる。したがって、2) の反応中 CO によって還元された活性点上へ、酸素が充分な速さで吸着しないことによると見なすことが出来る。即ち反応中の酸素の吸着は、瞬時平衡に達する程充分速くないと考えられる。

#### (4) 反応機構の推定と過渡応答曲線の simulation

これまでに述べてきた結果に基づくと、気相 CO は表面酸素種と直接反応して吸着  $CO_2$  を生成し、気相  $CO_2$  は酸素の吸着 site とは異なった site に吸着することが示された。これらを素反応で表すと次のようになる。



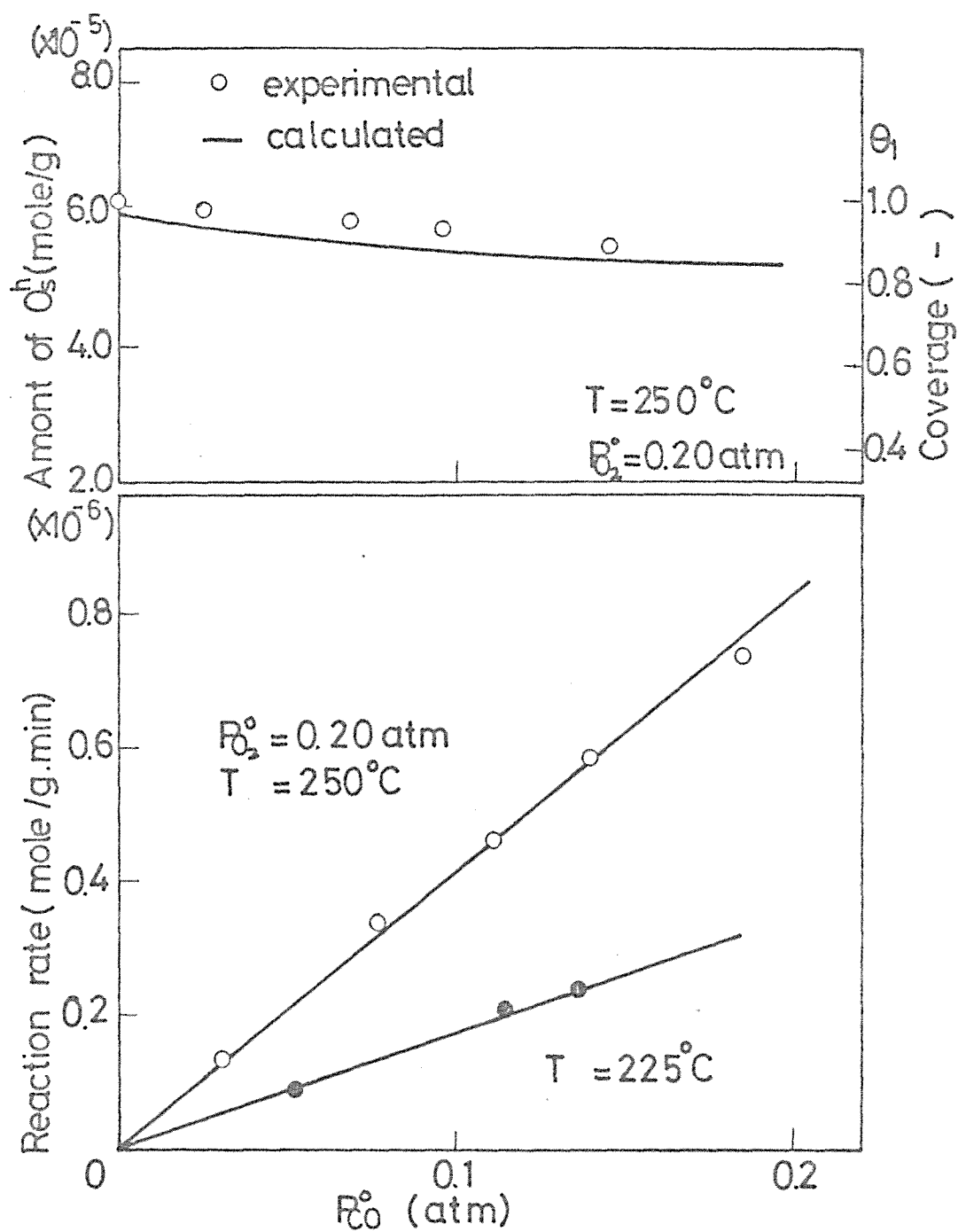


Fig.5-6. The reaction rate and  $\theta_1$  as a function of  $P_{CO}^o$ .

ここで  $S_1, S_2$  はそれぞれ  $O_2$  及び  $CO_2$  の吸着活性点を示す。

上の反応機構に基づいた非定常状態における物質収支式は次のように与えられる。

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{O_2}^o - P_{O_2}) + \frac{\rho_c RT}{\varepsilon} (k_1' \theta_1^2 - k_1 P_{O_2} \theta_{v_1}^2) \quad (5-4)$$

$$\frac{dP_{CO}}{dt} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{CO}^o - P_{CO}) - \frac{\rho_c RT}{\varepsilon} k_2 P_{CO} \theta_1 \theta_{v_2} \quad (5-5)$$

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{2U}{\varepsilon L} (P_{CO_2}^o - P_{CO_2}) + \frac{2\rho_c RT}{\varepsilon} (k_3 \theta_2 - \frac{1}{2} k_3 P_{CO_2} \theta_{v_2}) \quad (5-6)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{q_{O_2}} (2k_1 P_{O_2} \theta_{v_1}^2 - 2k_2 \theta_1^2 - k_2 P_{CO} \theta_1 \theta_{v_2}) \quad (5-7)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{1}{q_{CO_2}} (k_2 P_{CO} \theta_1 \theta_{v_2} - k_3 \theta_2 + \frac{1}{2} k_3' P_{CO_2} \theta_{v_2}) \quad (5-8)$$

但し  $\theta_{v_1} = 1 - \theta_1$ ,  $\theta_{v_2} = 1 - \theta_2$  であり,  $\theta_1, \theta_2$  はそれぞれ酸素及び  $CO_2$  の表面被覆率である。ここで酸素の飽和吸着量  $q_{O_2}$  は KI 法により求めた  $O_2$  の量  $6.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  を用い,  $CO_2$  の飽和吸着量  $q_{CO_2}$  は  $CO_2$  の Langmuir 吸着等温式より求めた量  $3 \times 10^{-6} \text{ mole/g}$  を用いた。

結局未知の parameter は  $k_1 \sim k_3, k_1', k_3'$  であるが, これ等 5 つの parameter を同時に求めることは非常にむづかしい。そこで, はじめに Fig. 5-2 の  $CO_2$ - $CO_2$  応答データを用いて  $k_3, k_3'$  の 2 つを決定することにする。このために  $P_{CO_2} = 0 \sim P_{CO_2}^o = 4.76 \times 10^{-3}$



atm の間の過渡応答データ (0 印) を用い既往の最適化手法により  $k_3$ ,  $k'_3$  の決定を行なった。このとき用いた定数の値は次の通りである。

$$U = 1520 \text{ cm/min}, L = 106 \text{ cm}, S_c = 2.4 \text{ g/cm}^3, \epsilon = 0.58.$$

こうして求めた二つの速度定数の最適値は次に示した。

$$k_3 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mole/g} \cdot \text{min}.$$

$$k'_3 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mole/g} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}.$$

これらの値を用いたときの計算曲線は Fig. 5-8 に点線で示した。他の  $\text{CO}_2$  濃度間の応答データについても同じ  $k_3$ ,  $k'_3$  の値を用いて simulate し、結果を同じ図に示したが、いずれも計算曲線が実験曲線と良く一致した。

上で決定された  $k_3$ ,  $k'_3$  の値を用いると残りの未知の parameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k'_2$  は次の初期条件を用いることにより容易に求めることができる。

$$P_{O_2}^0 = P_{O_2}^{i0}, \quad P_{CO}^0 = P_{CO}^{m0}, \quad P_{CO_2}^0 = 0, \quad \text{at } t=0 \quad (5-9)$$

$$P_{O_2} = P_{O_2}^{is}, \quad P_{CO} = P_{CO}^{is}, \quad P_{CO_2} = P_{CO_2}^{is} \quad \text{at } t=0 \quad (5-10)$$

$$\theta_1 = \theta_1^{is}, \quad \theta_2 = \theta_2^{is} \quad \text{at } t=0 \quad (5-11)$$

ここで  $\theta_1^{is}$  は Fig. 5-5 の  $O_2$  の値より実験的に与えられ、 $\theta_2^{is}$  は (5-8) 式より  $d\theta_2^{is}/dt=0$  と置くことにより次のように  $P_{CO}^{is}$ ,  $P_{CO_2}^{is}$  及び  $\theta_1^{is}$  の関数として与えられる。

$$\theta_2^{is} = \frac{k_2 P_{CO}^{is} \theta_1^{is} + (1/2) k_3' P_{CO_2}^{is}}{k_2 P_{CO}^{is} \theta_1^{is} + k_3 + (1/2) k_3' P_{CO_2}^{is}} \quad (5-12)$$

更に  $k_2$  に関しては (5-5) 式より  $dP_{CO}/dt = 0$  とおくことにより  $P_{CO_2}^{is}$ ,  $P_{CO}^{is}$ ,  $\theta_1^{is}$ ,  $\theta_2^{is}$  の関数として次のように与えられる。

$$k_2 = \frac{L P_{CO}^{is}}{L \rho_c R T P_{CO}^{is} \theta_1^{is} (1 - \theta_2^{is})} \quad (5-13)$$

したがって実験データとして  $P_{O_2}^{is}$ ,  $P_{CO}^{is}$ ,  $P_{CO_2}^{is}$ ,  $\theta_1^{is}$  を与えると初期条件が決定され、更に  $k_1$ ,  $k_1'$  を未知の parameter として既往の最適化手法を適用すると  $k_2$  及び  $k_3'$  が求められる。このとき用いた過渡応答データは、Fig. 5-7 に口印で示す CO (inc.)-CO<sub>2</sub> 応答であった。こうして求めた  $k_1$ ,  $k_1'$ ,  $k_2$  の値は次に示した。

$$k_1 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_1' = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mole/g. min.}$$

$$k_2 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm.}$$

これらの値を用いて得られた計算曲線は Fig. 5-7 に点線で示してある。更にこれまでに求めてきたすべての  $k_1$ ,  $k_1'$  の値を用いて、他の種々の濃度間の CO-CO<sub>2</sub> 応答を simulate した結果を Fig. 5-7 及び Fig. 5-8 に実線で示した。同様に Fig. 5-3 に CO (inc.)-CO<sub>2</sub>, 及び Fig. 5-1 に CO-CO 応答の simulation の結果を示

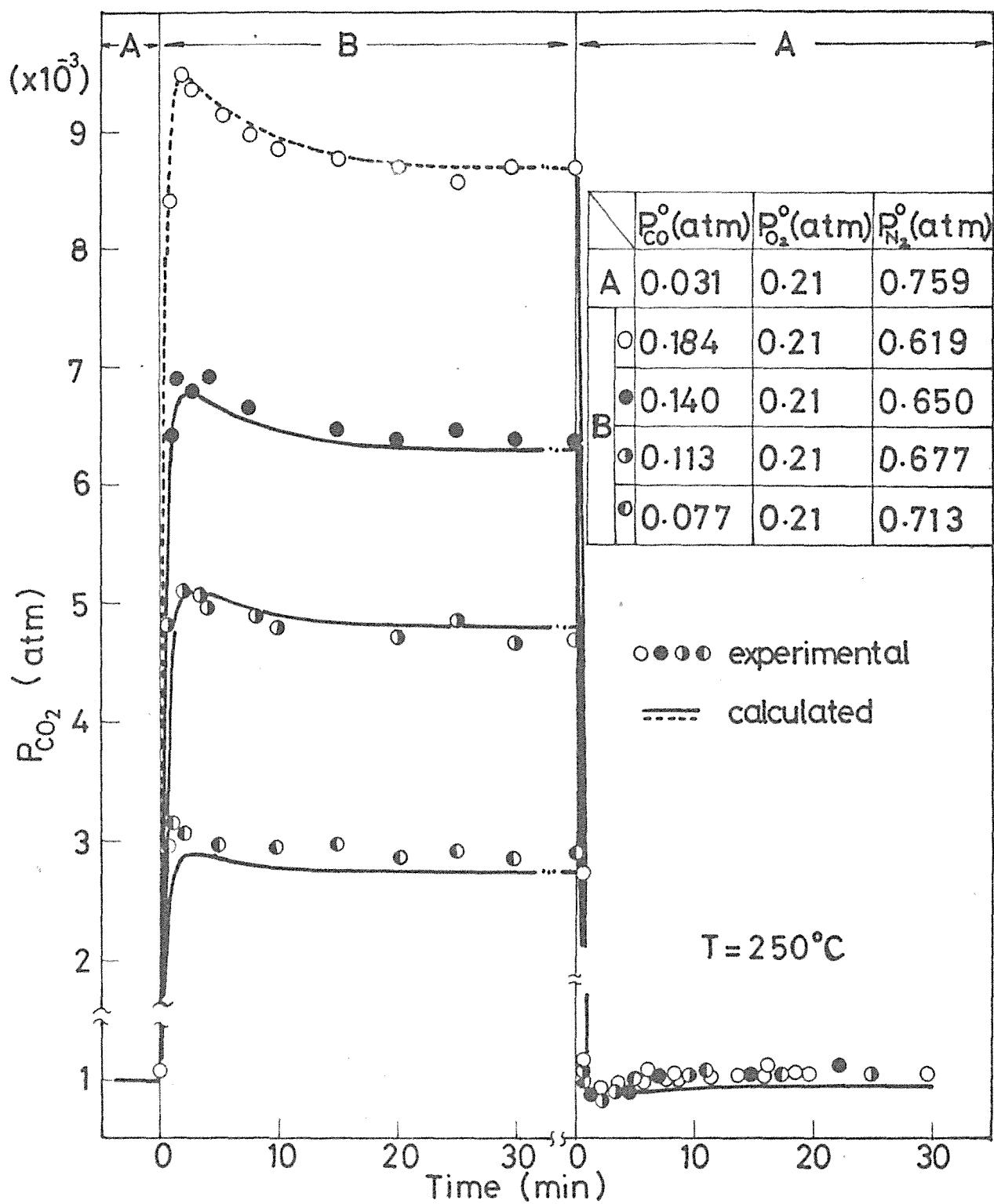


Fig.5-7. CO - CO<sub>2</sub> response.

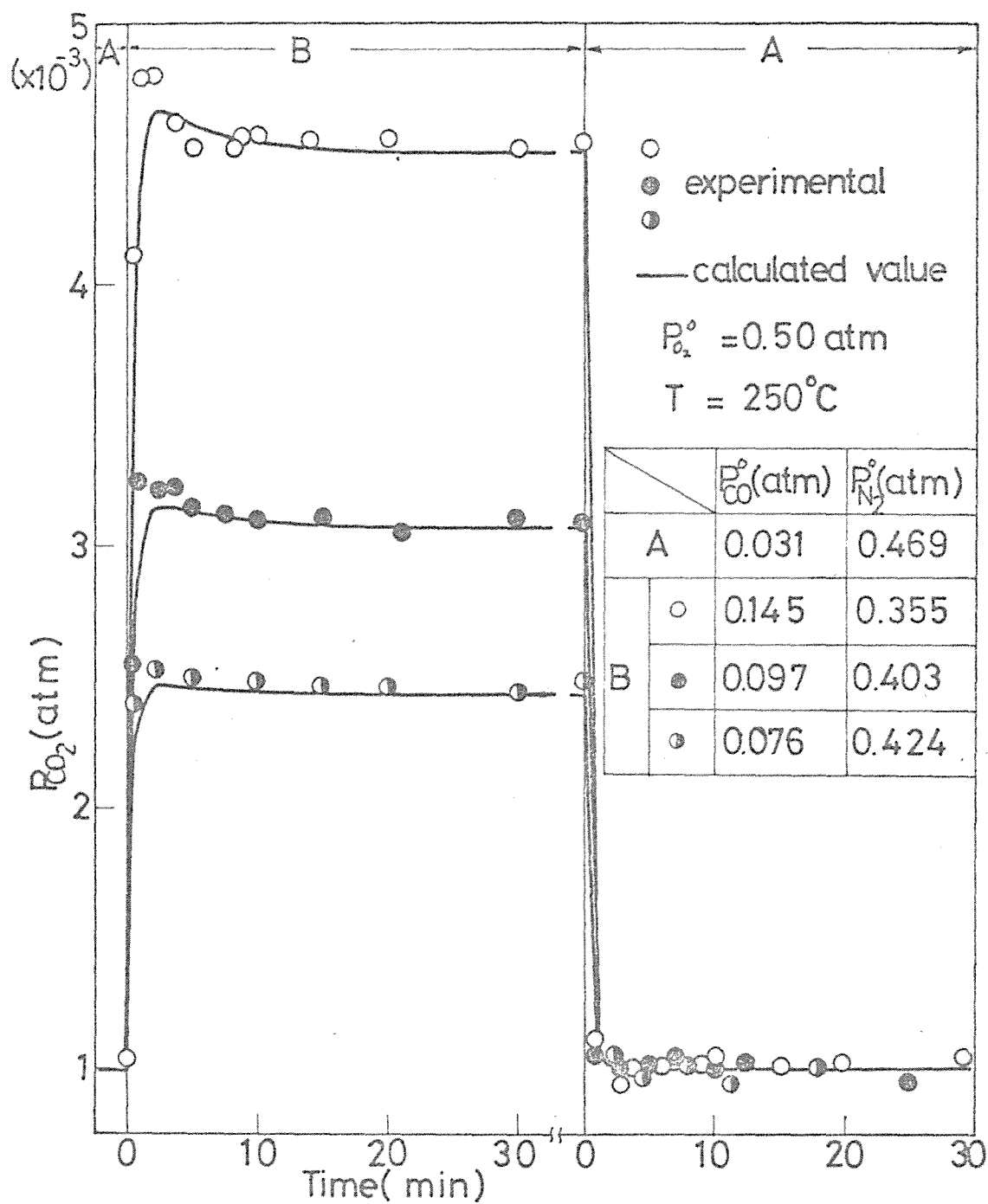


Fig.5-8. CO - CO<sub>2</sub> response.

した。いずれの結果についても計算曲線は実験曲線に良い一致を示した。このように種類の異なる応答曲線に関しても計算曲線と実験曲線とが良く一致したことは、これまで求めてきた $k_1$ の値が妥当なものであることを示している。

得られた $k_1$ の値の比較から、 $k_2$ の値が最も小さく右向き反応のうち最も遅い素過程は気相COと表面酸素種との反応であることを示しているが、この結果は定常反応速度がCO分圧に一次に依存することと合致する。

$k_3$ は $k_2$ より約4倍大きいので、 $k_3$ の値はFig.5-3のCO(inc.)-CO<sub>2</sub>応答曲線の $t=0$ への外挿によって求めた初期反応速度 $r_a$ を用いることにより大略求めることが出来る。今、CO<sub>2</sub>の生成速度は(5-2)式から次のように与えられる。

$$r_a = k_2 P_{CO} \theta_1 \theta_2 \quad (5-14)$$

上で述べた $t=0$ への外挿によって $r_a = 7.5 \times 10^{-8}$  mole/g.min であり  $P_{CO} = 0.015$  atm,  $\theta_1 \div \theta_2 \div 1.0$  であるので、これらを(5-14)式に代入し、 $k_2$ の値を計算すると次のように求まった。

$$k_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ mole /g. min. atm}$$

この値は先に求めたsimulationの結果と良い一致を示している。

一方 $k_1'$ の値は他の $k_j$ の値に比べ約2桁小さいが、この結果は酸化表面の酸素は、He気流中で非常にゆっくり脱離するという先に述べた結果と合致する。

$k_1$ の値は $k_2$ の値に比べ約1桁大きいにもかかわらず、先に酸素の吸着は反応中には吸着平衡はないと述べたが、この考えが正しいことは以下の $k_1$ の値のCO-CO<sub>2</sub>応答曲線の形態に

与える効果を計算機 simulation で調べるにより確かめることが出来る。即ち  $k_1$  以外の  $k_j$  の値は同じにして  $k_1$  の値を色々変えて与えて  $CO(\text{inlet}, 0) - CO_2$  応答曲線を simulate したとき、Fig. 5-9 に示すような曲線が得られた。Fig. 5-9 の計算結果の比較から分るように  $k_1$  の値の高いものほど、over-shoot 型の挙動が明確に現われなくなり、 $k_1 = 7.2 \times 10^3$  以上の値を与えたときそれは消失してしまつた。この結果は明らかに実験で得られた over-shoot 型の挙動が、酸素の吸着が吸着平衡に達する程充分速くないことに起因あることを示している。

同様にして  $k_3$  の値の応答曲線の形態に与える効果について調べたのが Fig. 5-10 である。 $k_3$  の値が小さくなる程 over-shoot 型応答曲線の最大値の出現の時間が遅くなるが、定常値はいずれも同じ値に一致した。この結果は、 $CO_2$  の脱離速度が応答曲線の初期の遅れに与える効果は大きい、定常反応速度には影響を与えないこと、即ち吸着  $CO_2$  による反応阻害の無いことを示している。

ここで、これまでの考察の結果を用いると Fig. 5-7 及び、Fig. 5-8 の  $CO - CO_2$  応答の over-shoot 型の挙動は容易に次のように説明することが出来る。即ち入口  $CO$  分圧が低いとき表面に存在する吸着酸素量は Fig. 5-5 に示したように多いので、入口  $CO$  分圧をステップ状に増加させたとき、高濃度の吸着酸素と  $CO$  との反応により応答初期に  $CO_2$  生成速度が最も大きく、次いで酸素の吸着速度が充分速くないため、表面の吸着酸素量が次第に減少し  $CO_2$  生成速度もそれにつれて次第に低下してくる。このとき  $CO_2$  の脱離速度が比較的速いため応答初期の立ち上りが鋭くなっている。次に  $CO$  分圧をステップ状に小さくした時には上に述べた逆のことで同様に説明出来る。

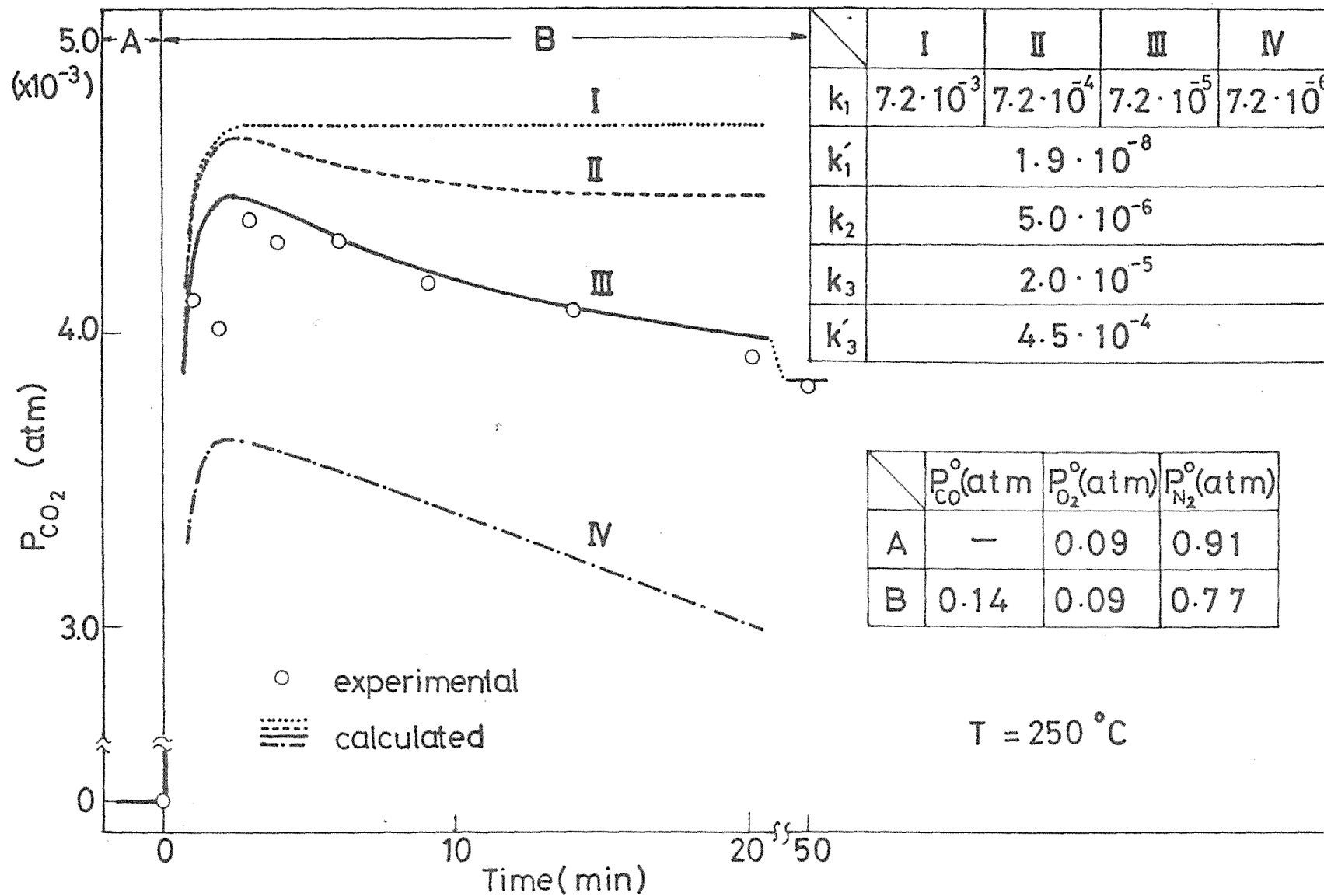


Fig.5-9.  $CO(\text{inc},0) - CO_2$  response

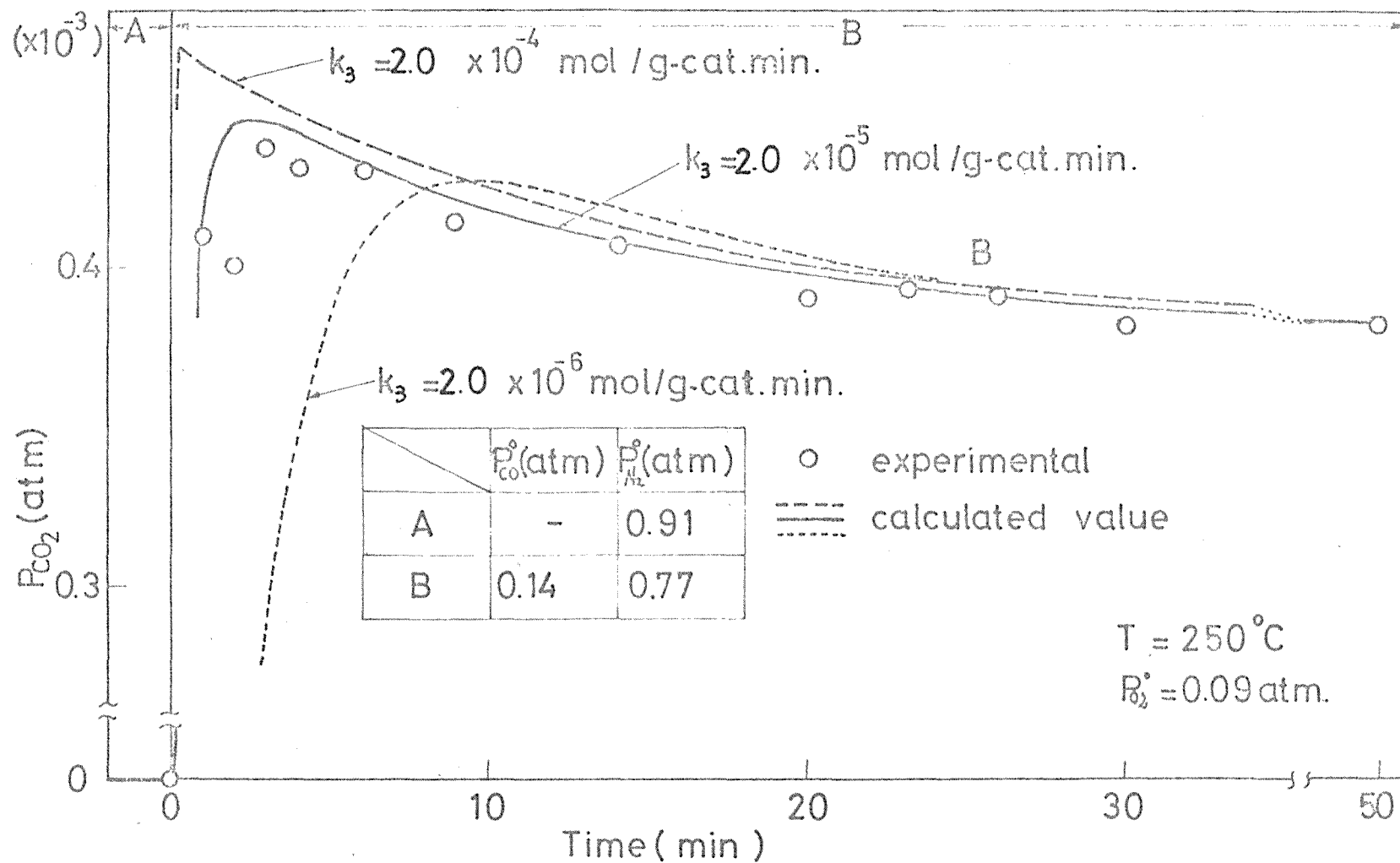


Fig510.CO (inc.,0) - CO<sub>2</sub> response



さて、これまでに求めてきた $k_j$ を用いると反応温度のランプ入力に対する出口 $\text{CO}_2$ の応答も次のような手順で容易に Simulate することが出来る。反応素過程(5-2)が最も遅い Stepなので、この Step の活性化エネルギーのおおよその値は次のように求めることが出来る。250°C 及び 225°C の見かけの一次速度定数はそれぞれ  $4.1 \times 10^{-6}$ ,  $1.75 \times 10^{-6}$  mole/g.min.atm と求まっているので、これから活性化エネルギーは 20.6 Kcal/mole と求められる。したがって $k_2$ は温度の関数として次のように与えられる。

$$k_2 = 1.8 \times 10^{-3} \exp [-20600 / R(T_0 + a\tau)] \quad (5-15)$$

ここで  $a$  は温度上昇速度 (°C/min) で、 $T_0$  は経過時間  $\tau=0$  における反応温度を示す。

ここで $k_2$ 以外の $k_j$ 及び $k_j'$ の温度依存性は温度範囲 225 ~ 250°C において $k_2$ のそれに比べ小さいとして、250°C で決定した $k_j$ 及び $k_j'$ の値を用いて(5-15)式を(5-4)~(5-8)式に代入して、225°C で定常状態にある触媒層の温度を昇温速度  $a = 0.084$  °C/min で 250°C まで直線的に上昇させた場合の T(linear-inc.)- $\text{CO}_2$  応答を Simulate した。結果を Fig. 5-11 に示すように、出口  $\text{CO}_2$  は exponential 状に上昇し、計算曲線と実験曲線とが良好一致を示した。この結果はここで述べた数学モデルが、反応温度のランプ入力に対する応答にも十分な精度で適用出来ることを示している。場合によっては仕様の step の  $E_j$  を未知 parameter として、T(linear-inc.)- $\text{CO}_2$  応答を Simulate すれば  $E_j$  も決定出来ることになり、このランプ入力法は各素反応の活性化エネルギーを決定するための有効な方法として使用出来るであろう。

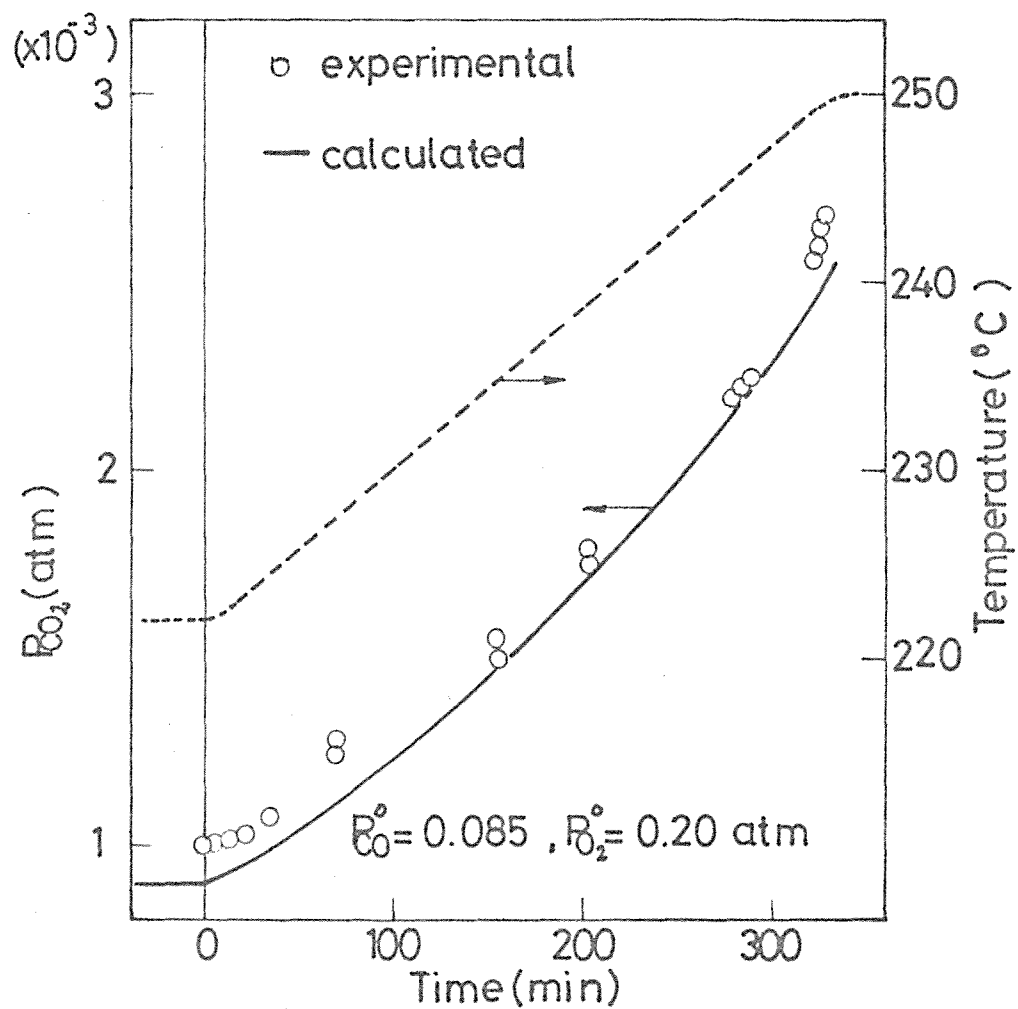


Fig.5-11. Response of the rate of carbon dioxide formation to the linear temperature rise.

$$k = 1.8 \times 10^3 \exp \left( \frac{20600}{R(T_0 + a t)} \right)$$

#### 5-4. 本実験の要旨及び結論

$Pb_3O_4$  上での  $CO$  酸化の反応物濃度の step 変化に対する過渡挙動を詳細に調べた。実験結果から気相  $CO$  と吸着酸素との反応が全反応のうちで最も遅く酸素の吸着は反応中に吸着平衡にないことが分った。これ等の結果をもとに、妥当な反応機構を提出し、各素反応の速度定数を計算機 simulation によって決定した。入口  $CO$  濃度の step 変化に対する出口  $CO_2$  の over-shoot 型の応答は  $Pb_3O_4$  表面への酸素の吸着速度が充分速くないことに起因するとして説明出来た。他のすべての応答曲線に関しても同様にすべて矛盾なく説明出来た。

最後に反応温度のランプ入力に対する反応生成物の応答に関しても検討し、計算結果と実験結果とが良好一致を示すことから、これまで用いてきた数学モデルがこの種の応答にも適用可能であることが示された。

## References

- 5-1) Makishima, S., "Shokubaikagaku", 65(1957)
- 5-2) Miyazawa, N., Inoue, Y., Kawaguchi, T., Chem. Soc. Japan, Annual Meeting, preprint I, 487(1970)

## 第6章 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ によるCO酸化反応

### 6-1. 緒言

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ は半導体特性や触媒活性に特異な性質をもっていることで良く知られている<sup>6-1)</sup>。Bevan, Shelton, Anderson<sup>6-2)</sup>は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の電気抵抗が酸素分圧を減少させると低下することからP型半導体であるとしたが, Hauffe, Block<sup>6-3)</sup>はそれの電導度の $\text{O}_2$ 分圧依存性は $1/30$ と非常に小さいことを見出し, P型半導体よりもn型半導体であると考えた。しかしChapman, Griffith, Marsh<sup>6-4)</sup>は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の熱起電力の測定から酸素ガス中ではP型であるが $\text{H}_2$ ガス中ではn型になると報告している。一方 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のCO酸化活性について通常のP型半導体に属する酸化物よりも低いことなどが知られている。

以上のような特異性の原因の一つとして第4章でとりあげた $\text{MnO}_2$ と同様に, その表面状態が他の安定な酸化物に比べ気相雰囲気の変化により容易に変化しやすいことが考えられる。したがってCO酸化の反応機構に関しても, その活性の不安定さのため十分な検討が成されていないのが現状である。そこでこの章では $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 表面の酸化状態を酸化表面, 還元表面, 部分還元表面の3つに分類規定し, 6-2節では表面活性酸素種の性質について, 6-3節ではそれぞれの表面でのCO及び $\text{CO}_2$ の吸着挙動について, 6-4節ではこれまでの実験データを基にCO酸化の反応機構について応答曲線の形態から検討した。

## 6-2. 吸着酸素種の性質

### 6-2-1. 従来の研究と本実験の目的

これまでの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  上での酸素の吸着に関する研究<sup>6-5, 6-2)</sup> の大部分の結論はそれが解離吸着するという点で一致しているが、その吸着状態及び性質に関してはまだ一致した結論が得られていない。Weller, Volatz<sup>6-7)</sup> は酸素の吸着状態として  $\text{Cr}^{3+}$  ion 上での  $\text{O}^{2-}$  を考え、McIver, Tobin<sup>6-8)</sup> は  $\text{O}^{2-}$  又は  $\text{O}^-$  とした。一オ近年 Shchekochikhin, Panov, Akulich<sup>6-9)</sup> 及び Zecchina, Coluccia, Cerruti, Borello<sup>6-10)</sup> がIR法の結果からその吸着の活性点として表面の  $\text{Cr}^{3+}$  ion の coordinative unsaturation (C.U.S.) を考え、この  $\text{Cr}^{3+}$  C.U.S. ion 上に共有結合した状態で酸素が解離吸着することを示した。

この節では触媒の電導度を同時に測定する過渡応答法によって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  上での吸着酸素種がion化しているか否かを、更に表面酸素の酸化分布曲線の解析からCO酸化に活性な酸素種を明らかにすることを目的としている。

### 6-2-2. 実験方法

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $\text{CrO}_3$  を空気流中で  $450^\circ\text{C}$  5時間加熱分解することにより調製し、その sample のX線解析の結果から  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  であることを確かめた。用いた触媒は粒径 24~32 mesh で BET 表面積は  $21\text{ m}^2/\text{g}$  であった。触媒の酸化表面は  $\text{O}_2$  (20%) -  $\text{N}_2$  混合ガス気流中で、還元表面は  $\text{CO}$  (60%) -  $\text{N}_2$  混合ガス気流中でそれぞれ  $131^\circ\text{C}$  で充分酸化及び還元することにより得た。

関して分布をもっていることを明らかにした。そこでこの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  についてもはじめにこの表面に吸着した酸素種の CO 酸化活性を調べるため、種々のガス気流中に放置した触媒の表面酸素の酸化力分布を測定し、得られた結果を Fig. 6-1 に示した。 $\text{O}_2(20\%)\text{-N}_2$  混合ガス中で充分酸化した酸化表面の表面酸素の酸化力分布曲線は Fig. 6-1 曲線 I に示したように表面酸素種が  $\text{MnO}_2$  や  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  の場合と同様 O.P. (Oxidation power) = 9 を境に二つに分れて分布していることを示した。我々はここで再び、O.P. = 9 より高酸化力側の酸素を  $\text{O}_s^h$ 、低酸化力側の酸素を  $\text{O}_s^l$  と呼ぶことにする。

次に酸化表面を  $\text{CO}(6\%)\text{-N}_2$  気流中で30分間還元したとき、Fig. 6-1 の曲線 II に示したように  $\text{O}_s^l$  の一部と  $\text{O}_s^h$  のすべてが消失した。更に還元を生成  $\text{CO}_2$  が認められなくなるまで続けて完全還元表面にしたとき結果を曲線 III に示したように、その表面では  $\text{O}_s^l$  及び  $\text{O}_s^h$  が共に消失することを示すと共に、そのとき同時に測定した hydrazine 法による結果もこの表面では酸素が存在しないことを示した。これらの結果は  $\text{O}_s^h$  及び  $\text{O}_s^l$  共に CO 酸化活性をもっていること、及び CO 導入により先に  $\text{O}_s^h$  が消失し次に  $\text{O}_s^l$  が消失することから前者の方がその反応性が高いことを示している。したがって  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表面に存在する2つの酸素種 ( $\text{O}_s^h$  及び  $\text{O}_s^l$ ) はその反応性には違いがあるが CO 酸化に共に活性であることが分った。このとき還元前の酸化表面の全表面酸素量は hydrazine 法により測定し  $1.3 \times 10^{-4}$  mole/g と決定した。

種々の CO 濃度で約15時間 CO 酸化反応を行い、反応が定常状態になった後そのときの触媒の  $\text{O}_s^h$  及び  $\text{O}_s^l$  の量を測定し、反応速度と共に Fig. 6-2 に示した。このとき  $\text{O}_s^l$  の量は, hydrazine

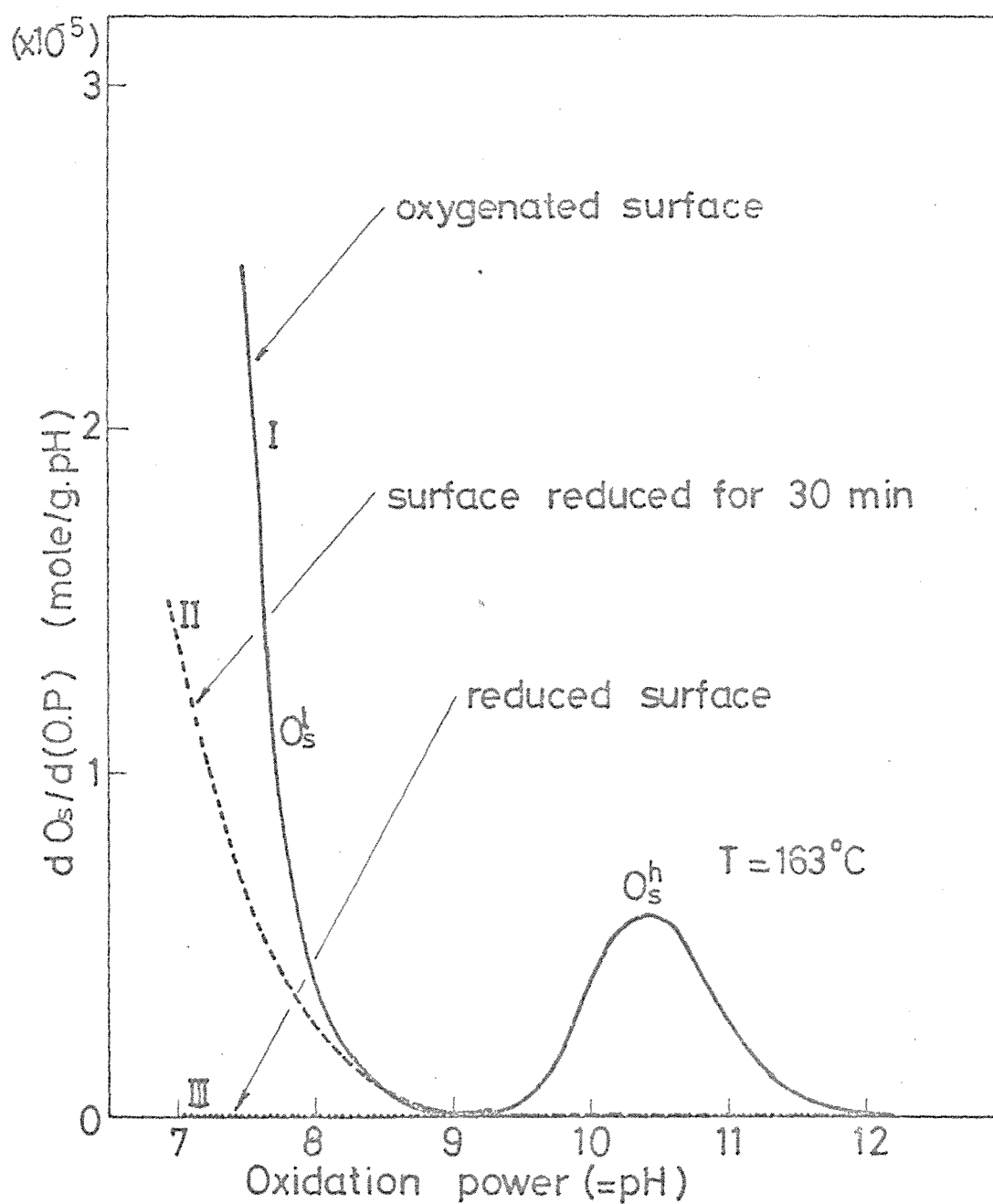


Fig.6-1. Variation of the distribution of oxidation power by the reduction with CO.



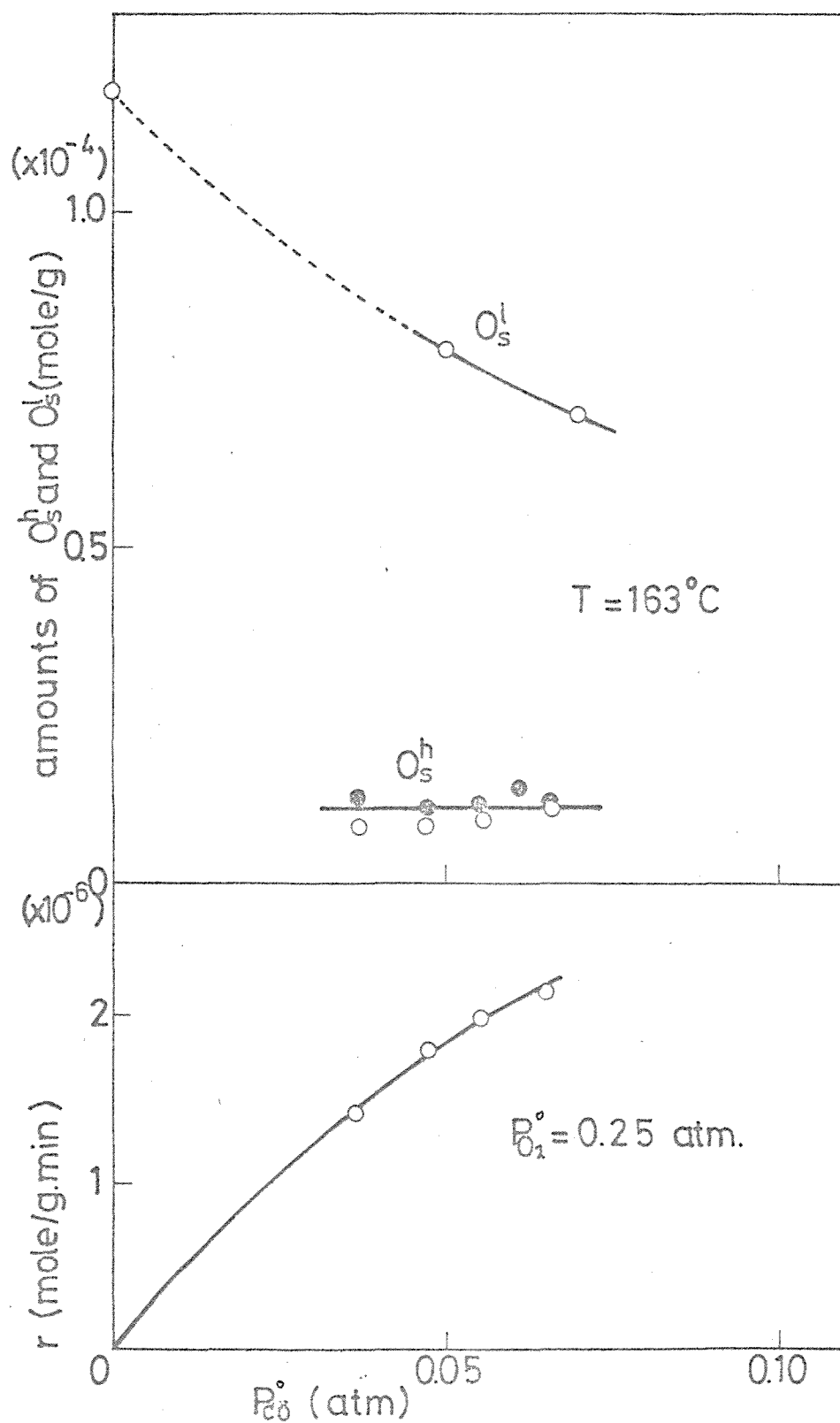


Fig.6-2. The amounts of  $O_s^h$  and  $O_s^l$  and the rate of  $\text{CO}_2$  formation on  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as a function of  $R_0$ .

法により求めた全酸素量からKI法により求めた $O_s^h$ の量を減じた量として決定した。Fig.6-2から分るように $O_s^h$ の量はCO分圧に無関係に一定値を示した。この結果は反応の定常状態において気相COとの反応によって除去された $O_s^h$ が気相 $O_2$ によって素速く再生されることを示唆している。一方 $O_s^l$ の量はCO分圧の増加と共に減少したことから、COとの反応によって除去された $O_s^l$ が気相 $O_2$ により再生される速度は充分速くないことを示唆している。したがってここに示したような反応ガス中で長時間処理した表面は部分的に還元されていることが分る。

これまで述べてきた考察に基づくと、反応の定常状態下にある表面では気相COと $O_s^h$ 及び気相COと $O_s^l$ との反応がそれぞれ異なった速度で同時に進行していると考えられる。

## (2) 過渡応答法による全表面酸素量の決定

$O_2(20\%)$ - $N_2$ 気流中で充分酸化した酸化表面へ、 $CO(6\%)$ - $N_2$ 混合ガス流を導入し出口 $CO_2$ 生成がゼロになるまで $CO(inc.,0)$ ,  $O_2(dec.,0)$ - $CO_2$ 応答を530分追跡した。結果はFig.6-3(Run1)に示した。この時気相に $O_2$ が存在しないので、 $CO(inc.,0)$ ,  $O_2(dec.,0)$ - $CO_2$ 応答曲線の図上積分から気相COとの反応によって除かれた表面酸素量を求めることが出来る。その値は $1.25 \times 10^{-4}$  mole/gであった。

引き続き、導入していた $CO(6\%)$ - $N_2$ 混合ガス流を $O_2(20\%)$ - $N_2$ 混合ガス流に切り換え $CO(dec.,0)$ ,  $O_2(inc.,0)$ - $CO_2$ 応答を追跡し、結果をFig.6-3(Run2)に示した。Run2から分るように応答初期に著しい量の $CO_2$ の脱離が観測され瞬時に最大値に達

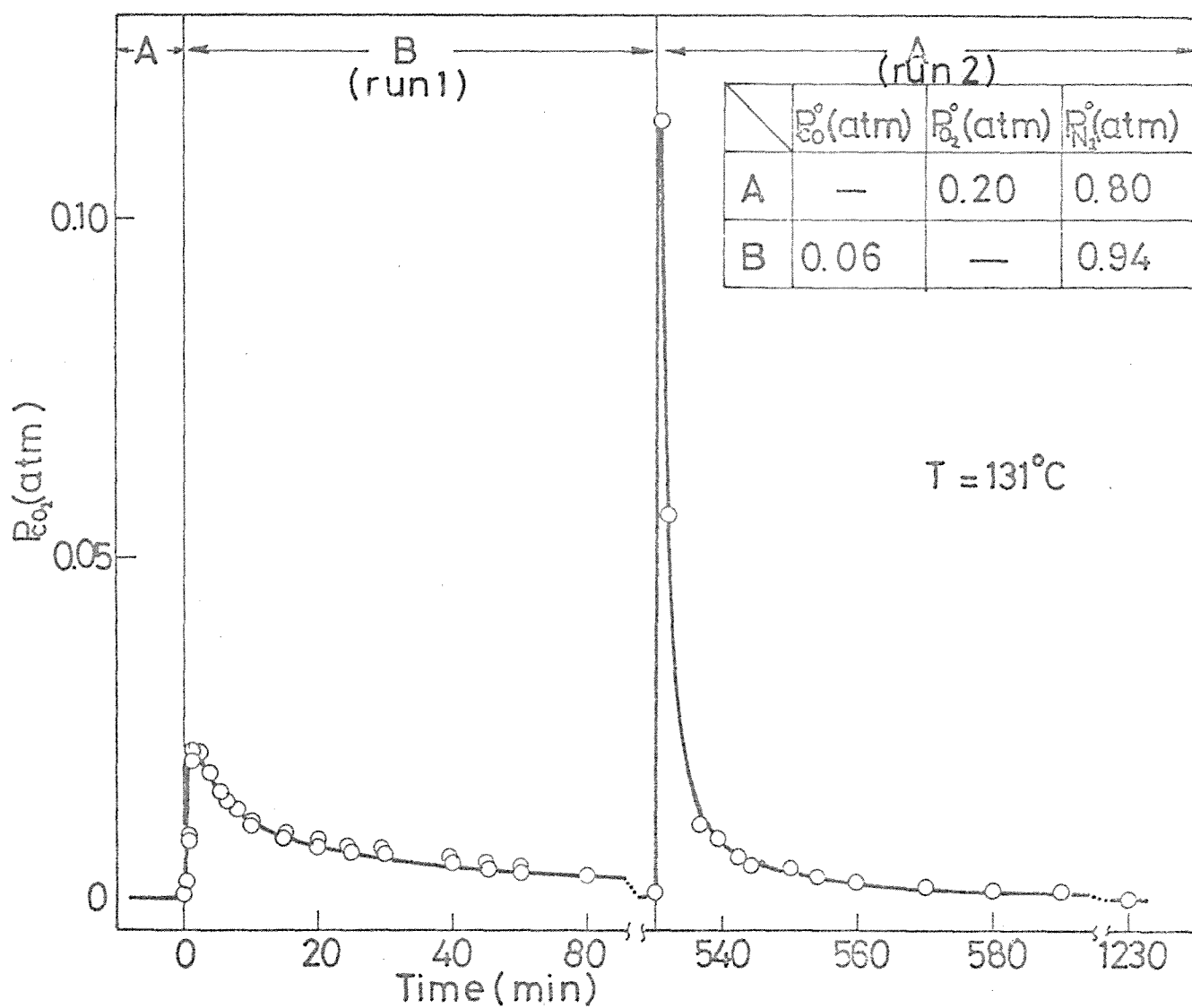


Fig.6-3.  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$  response

した後急減し、引き続き少量の $\text{CO}_2$ の脱離が約700分間認められた。この異常な $\text{CO}_2$ の脱離は後で6-3(3)節に述べるように、Run1の $\text{CO}$ による表面の還元途中に生成された不可逆吸着 $\text{CO}_2$ が酸素の強い速い吸着により置換脱離されたものである。この不可逆吸着 $\text{CO}_2$ 量はRun2の応答曲線の図上積分から $5.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$ と求まり、この値は $2.6 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$ の表面酸素量に相当する。したがって $\text{CO}$ による還元で除かれた全表面酸素量はRun1とRun2で求めた値の和から $1.5 \times 10^{-4} \text{ mole/g}$ であり、この値は6-2-3(1)節でhydrazine法で求めた値 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mole/g}$ とほぼ良い一致を示している。

今、用いた融媒の表面を $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の欠陥のない(001)面として考えたとき、表面の $\text{Cr}^{3+}$ ionの総量は $9.8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ <sup>(6-8)</sup>である。後の6-2-3(3)節で述べるように酸素は $\text{Cr}^{3+}$ ion上に解離吸着していると考えられるので、上で過渡応答法により求めた全表面酸素量は単位表面積当りの吸着酸素原子数に換算すると $8.6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ であり、この値は表面 $\text{Cr}^{3+}$ ionの量の約90%に相当している。したがって、もし1ヶの $\text{Cr}^{3+}$ ion上に1ヶの酸素原子が吸着あると考えるとここで用いた酸化表面は表面活性点のほとんどが吸着酸素によって占められていることになる。更にここで $\text{CO}$ 還元により求めた全表面酸素量の値は、酸化表面を131°C純 $\text{N}_2$ 気流中で60分間処理した後同様の測定を行なっても変化しなかった。この結果は、表面のすべての酸素が強く吸着していることを示している。

### (3) 還元表面における酸素の吸着速度

還元表面を純 $\text{N}_2$ 気流中に保った後、流れを $\text{O}_2(20\%)\text{-N}_2$ 混

合ガス流に切り換え  $O_2(\text{lim.}, 0) - O_2$  及び  $O_2(\text{lim.}, 0) - \sigma$  応答を同時に追跡した。得られた  $O_2(\text{lim.}, 0) - \sigma$  応答を Fig. 6-4 曲線 1 (0 印) に示した。図から分るように酸素の ion 化吸着を示す明らかな電導度の増加を示した。一方 Fig. 6-5 (b) に示した  $O_2(\text{lim.}, 0) - O_2$  応答曲線の図上積分 (図中に斜線で示した) からその時の電導度に対応する吸着酸素量が求められ両者を plot すると Fig. 6-6 に示したようにほぼ良い直線関係が得られた。Weller, Volts<sup>6-1)</sup> も  $Cr_2O_3$  の電導度はヨード法<sup>6-7)</sup> で求めた表面酸素量に対して 1.2 次の依存性があることを見出している。これらの結果は吸着酸素のほとんどが ion 化していることを示唆している。

ここで我々は触媒の表面の酸化状態を電導度の絶対値により次のように規定することにする。触媒を  $T = 131^\circ\text{C}$ ,  $O_2(20\%) - N_2$  混合ガス流で処理し、その電導度  $\sigma$  がそれ以上変化を示さない極限值  $= 3.2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  のときを酸化表面、 $CO(6\%) - N_2$  混合ガス流で還元してその電導度が  $\sigma < 1 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  を示したときを還元表面、反応ガス流で 15 時間以上処理し触媒の電導度が  $0.9 \times 10^{-6} < \sigma < 3.2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  となった時部分還元表面と呼ぶことにする。

さて Fig. 6-4 曲線 1 (0 印) から分るように  $O_2(\text{lim.}, 0) - \sigma$  応答は二つの部分から構成されている。即ち応答初期の  $\sigma$  が約  $0.7 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  に達するまでの速い増加と、それ以後の  $\sigma = 3.2 \times 10^{-6}$  までのゆっくりした増加である。この応答曲線の挙動の説明として次の三つの場合が考えられる。

- 1) 中性吸着酸素が触媒から electron をもらって逐次的に ion 化していく過程のある場合
- 2) Burwell ら<sup>6-5)</sup> が示唆したような触媒からの electron 移動を伴った酸素の結晶内拡散がある場合。

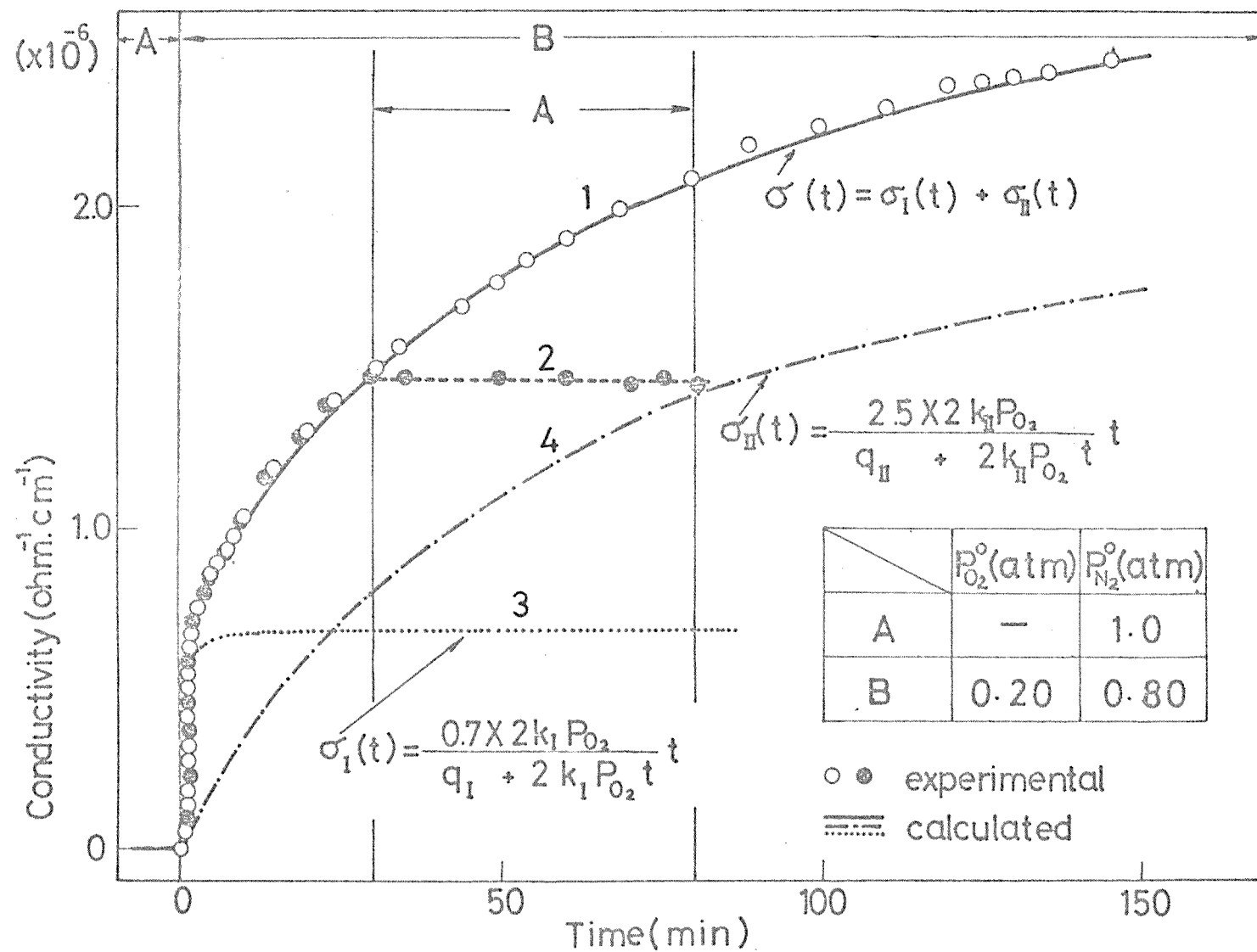


Fig.6-4.  $O_2$  (inc., 0) -  $\sigma$  response.

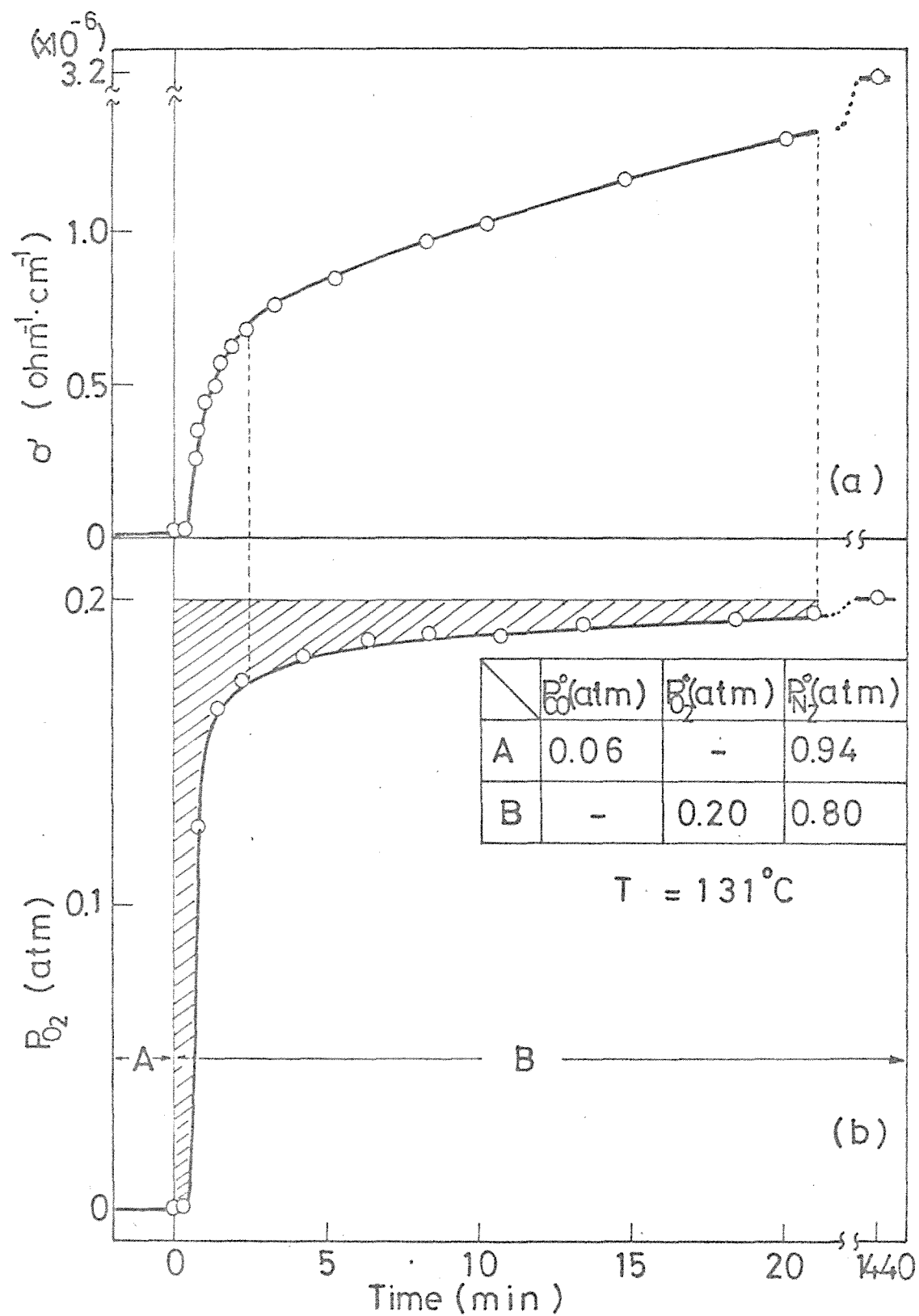


Fig.6-5. CO(dec.,0) and O<sub>2</sub>(inc.,0) - O<sub>2</sub> and  $\sigma$  response.

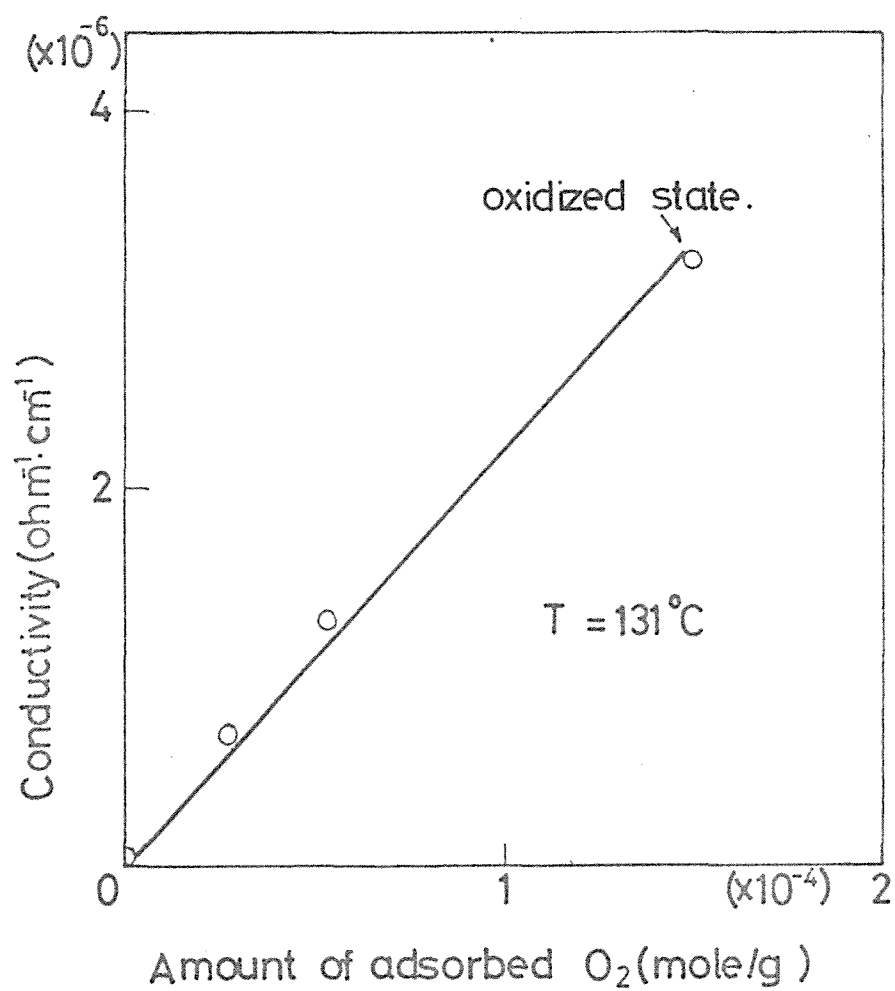
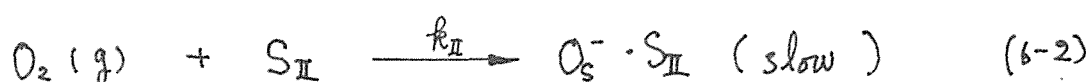
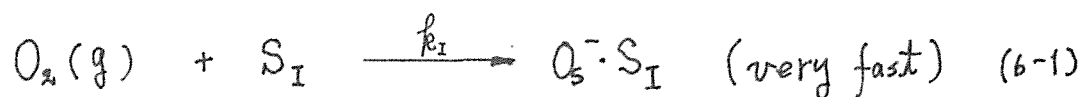


Fig.6-6. Linear relationship between the amount of adsorbed  $\text{O}_2$  and the conductivity.



3) 2つの異なった活性点上に酸素が異なった速度で1つは速く, 1つはゆっくりと同時にion化吸着する場合。もし1), 2) の場合であれば, Fig. 6-4曲線1に示した $O_2(\text{inc.}, O)$ の応答の途中で導入 $O_2(20\%) - N_2$ 混合ガス流を純 $N_2$ ガス流に切り換え気相 $O_2$ を除いたときでもしばらくは $\sigma$ の増加が観測されるはずである。しかし結果はFig. 6-4曲線2に示したようにそのような応答は示さず, 気相 $O_2$ の除去とともに瞬時に $\sigma$ は一定値を示した。したがって3)の場合が最も妥当である。更にFig. 6-4曲線2が50分間一定値を示すことからこれらのion化吸着酸素は不可逆的に吸着していることを示しており, これは先に6-2-3(2)で述べた表面のすべての酸素が強く吸着しているとした結果と一致している。

上の考察に基づいて, 酸素の還元表面への吸着に関して次の2つの並発反応を考えた。



ここで $O_s^-$ はion化吸着酸素種を示し,  $S_I, S_{II}$ はそれぞれ酸素を速く吸着させる site, 及びゆっくり吸着させる site である。ここで吸着酸素の飽和状態における $O_s^- \cdot S_I$ 及び $O_s^- \cdot S_{II}$ のそれぞれの全量は, Fig. 6-5に示した $\sigma$ と吸着酸素量との直線関係を用いると大凡の量として次のように求めることが出来る。

即ちFig. 6-4曲線1の応答初期の速い立ち上りの部分とそれに引き続くゆっくりした上昇の部分との境界における $\sigma$ の値は,

曲線 I の  $\sigma - \log.t$  plot の際得られた直線の折れ曲り点から、 $0.7 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$  と求められ、このとき酸素の吸着量は Fig. 6-5 を用いて  $3.3 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  と決定した。したがってこの  $\sigma = 0$  から  $0.7 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$  までの酸素の吸着量の大部分は速い吸着酸素  $\text{O}_2 \cdot \text{S}_I$  であり、 $\sigma = 0.7$  から  $3.2 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$  までのそれは遅い吸着酸素  $\text{O}_2 \cdot \text{S}_{II}$  であると考えられ、Fig. 6-6 の関係から両者の全量はそれぞれ  $3.3 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$ ,  $1.17 \times 10^{-4} \text{ mole/g}$  と求まった。

今、酸素の解離吸着を仮定すると  $\text{S}_I$ ,  $\text{S}_{II}$  上へのその吸着速度はそれぞれ次のように与えられる。

$$\frac{d\theta_I}{dt} = \frac{2k_I}{q_I} (1 - \theta_I)^2 P_{\text{O}_2} \quad (6-3)$$

$$\frac{d\theta_{II}}{dt} = \frac{2k_{II}}{q_{II}} (1 - \theta_{II})^2 P_{\text{O}_2} \quad (6-4)$$

ここで  $q_I$ ,  $q_{II}$  はそれぞれ  $\text{O}_2 \cdot \text{S}_I$ ,  $\text{O}_2 \cdot \text{S}_{II}$  の全量であり、 $\theta_I$ ,  $\theta_{II}$  はそれぞれの表面被覆率である。

ここで  $d\theta_I/dt$ ,  $d\theta_{II}/dt$  は Fig. 6-4 曲線 I (O印) のそれぞれ  $\sigma = 0$  から  $0.7 \times 10^{-6}$ ,  $\sigma = 0.7$  から  $3.2 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$  領域における  $\text{O}_2(\text{inc.})$  の応答の図上微分から求めることが出来る。こうして求めた値を  $(1 - \theta_I)^2$ ,  $(1 - \theta_{II})^2$  に対して plot すると Fig. 6-7 に示したように良い直線関係が得られた。この直線の勾配から2つの酸素の吸着速度定数はそれぞれ次のように決定した。

$$k_I = 1.75 \times 10^{-4} \text{ mole / g. min. atm}$$

$$k_{II} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ mole / g. min. atm}$$

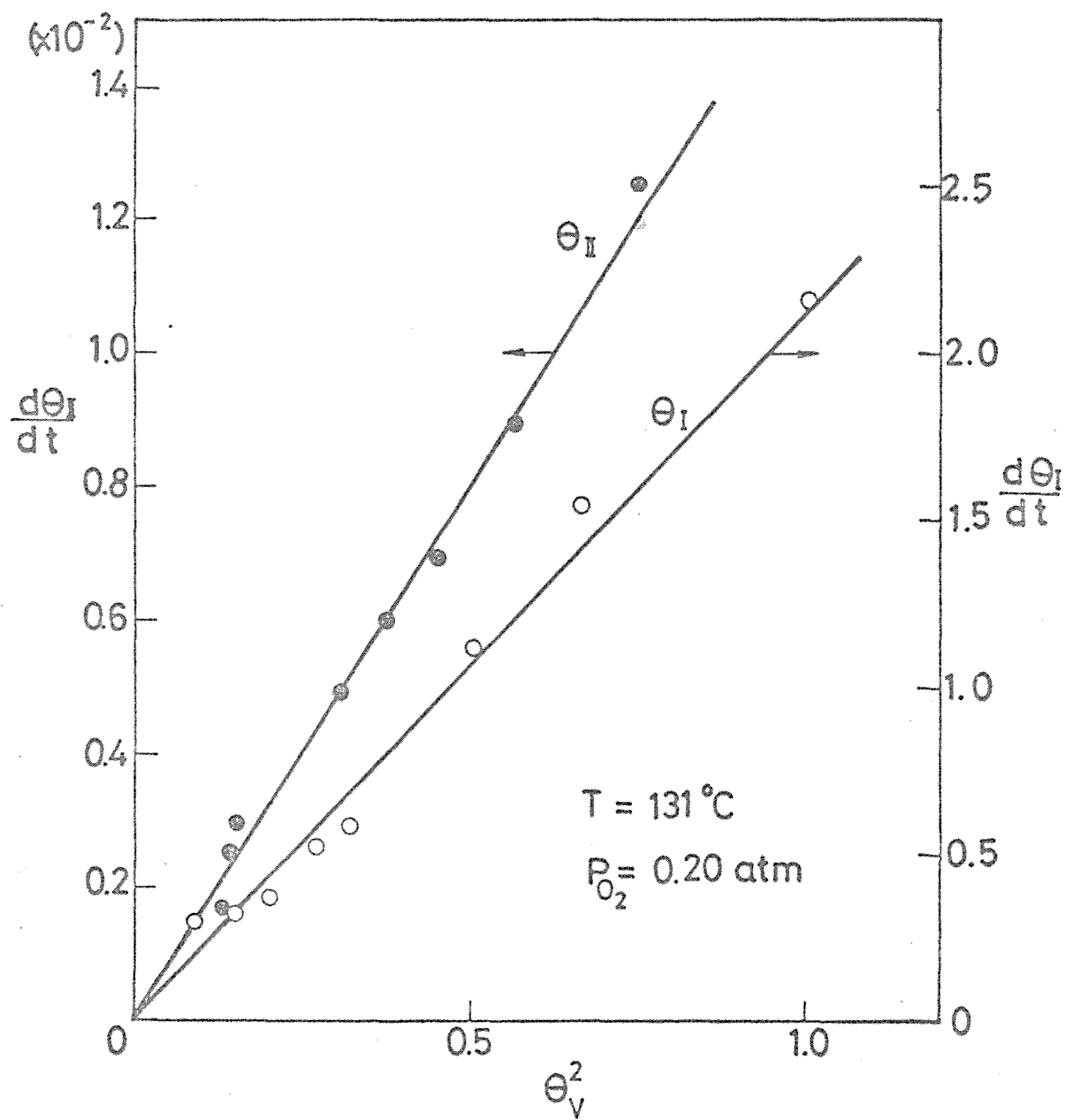


Fig.6 -7. Plots of  $d\theta_I/dt$  and  $d\theta_I/dt$  vs.  $\theta_V^2$

(6-3) 及び (6-4) 式は初期条件として  $t=0$  で  $\theta_I=0$ ,  $\theta_{II}=0$  を用いると容易に積分出来, 結果は次のようになる。

$$\theta_I(t) = \frac{a t}{1 + a t} \quad (6-5)$$

$$\theta_{II}(t) = \frac{b t}{1 + b t} \quad (6-6)$$

ここで  $a=2k_I P_{O_2}/g_I$ ,  $b=2k_{II} P_{O_2}/g_{II}$  である。  
 (6-5), (6-6) 式は  $t=0 \sim \infty$  を与えたときそれぞれ  $O_2(\text{lim}, 0) - \theta_I$ , 及び  $O_2(\text{lim}, 0) - \theta_{II}$  応答曲線を示すが, これを実験的に直接求められる  $O_2(\text{lim}, 0) - \sigma$  応答を表す式に変換すると次のようになる。

$$\sigma_I(t) = \frac{0.7 a t}{1 + a t} \quad (6-7)$$

$$\sigma_{II}(t) = \frac{2.5 b t}{1 + b t} \quad (6-8)$$

ここで, 実験条件から  $g_I=3.3 \times 10^{-5}$  mole/g,  $g_{II}=1.17 \times 10^{-4}$  mole/g,  $P_{O_2}=0.20$  atm を (6-7), (6-8) 式に代入しそれぞれ,  $O_2(\text{lim}, 0) - \sigma_I$ ,  $O_2(\text{lim}, 0) - \sigma_{II}$  応答を simulate したのが Fig. 6-4. の曲線 3, 4 である。曲線 3 から  $S_I$  上での  $O_2(\text{lim}, 0) - \sigma_I$  応答はほとんど瞬時に定常値に反応することを示し, 曲線 4 から  $S_{II}$  上での  $O_2(\text{lim}, 0) - \sigma_{II}$  応答は非常にゆっくりと定常値に達する反応を示した。実際の実験の  $O_2(\text{lim}, 0) - \sigma$  応答曲線は (6-7) と (6-8) 式の和, 即ち  $\sigma_{\text{exp}}(t) = \sigma_I(t) + \sigma_{II}(t)$  によって simulate

あることが出来、その結果を Fig. 6-4 曲線 1 の実線で示した。曲線 1 から分るように計算曲線は実験曲線に良い一致を示した。以上の考察から還元表面への酸素の吸着は吸着速度の異なる 2 つの site 上への解離型 ion 化吸着であると結論した。

但し、 $k_1$  の値の比較から分るように  $S_{II}$  上への酸素の吸着速度定数は  $S_{II}$  上へのそれに比べ約 38 倍大きい。この結果と先に 6-2-3(1) で述べた 2 種類の表面酸素種  $O_s^H$  と  $O_s^L$  の再生速度に関する考察を対比して考えると、反応中にその再生の速い  $O_s^H$  が  $O_s \cdot S_{II}$  に、その再生が遅い  $O_s^L$  は  $O_s \cdot I$  にそれぞれ対応すると考えられる。ここで  $O_s$  が  $O^-$  か又は  $O^{\cdot-}$  であるかは明らかでないが、 $O_2(g)$  から直接  $O^{\cdot-}$  を生成する反応は起りにくいという Winter<sup>(6-6)</sup> の考察を考慮すると、Weller<sup>(6-7)</sup> 及び McIver<sup>(6-8)</sup> が示唆したように  $O^-$  と推定される。一方この 2 種類の吸着 site に関しては、Zecchina ら<sup>(6-10)</sup> が示したように、表面の  $Cr^{+3}$  ion のうちの配位座がいくつ飽和されているかによる coordinative heterogeneity 及びその配位座の一部が吸着酸素以外の吸着種例えば  $OH^-$  等により占められていることによる ligand heterogeneity 等に起因した表面の不均一性を考えると、一つの可能性として次のように考えられる。即ち触媒表面の  $Cr^{+3}$  ion にはその調整時に  $H_2O$  の吸着によって生成した  $OH^-$  を配位したものとそうでないものとが存在していて、前者は Weller, Volpe が考えたように酸素の吸着を阻害するとすると、それは酸素の速い吸着 site に対応し、 $OH^-$  を配位していない  $Cr^{+3}$  ion がその速い吸着 site に対応すると考えられる。しかしこのことに関しては推定の域を出ないので今後の研究課題となるであろう。

#### 6-2-4. 本実験の要旨及び結論

P型半導体である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上に吸着した酸素種の性質を、触媒の電導度( $\sigma$ )を同時に測定する過渡応答法、及びKI法による表面酸素種の酸化力分布の測定により詳細に調べた。得られた $\sigma$ の応答曲線の速度解析から、酸素は吸着速度の異なる2つの異なったSite上( $S_I, S_{II}$ )にそれぞれ1つは速く、1つはゆっくりと同時に解離型ion化吸着することを示しそれは $O^-$ であろうと推定した。それぞれのSite上に吸着した酸素種 $O^-S_I$ ,  $O^-S_{II}$ は、表面酸素の酸化力分布の測定から求めた酸化力が高くその再生速度の速い $O_2^h$ と、酸化力が低くその再生速度の遅い $O_2^l$ にそれぞれ対応することを示した。更に両酸素種共にCO酸化に活性であり、反応の定常状態では気相COと両酸素との間で反応が同時に進行していることが示唆された。

### 6-3. 酸化, 部分還元, 及び還元表面における CO 及び CO<sub>2</sub> の挙動

#### 6-3-1. 従来の研究と本実験の目的

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での CO 及び CO<sub>2</sub> の吸着に関するこれまでの研究報告<sup>6-5, 6-8, 6-9, 6-15)</sup> は, それ等の吸着挙動が Dowden, Garner<sup>6-15)</sup> がはっきり示しているように表面の酸化状態によって著しく影響されることを明らかにしてきた。近頃 IR による吸着種の測定法の進歩により, それを用いることによって Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に吸着した CO 及び CO<sub>2</sub> の吸着状態が明らかにされつつある<sup>6-14, 6-17)</sup>。Zecchina, Coluccia, Guglielminotti, Ghiotti<sup>6-16)</sup> は IR 法により CO は Cr<sup>3+</sup> ion 上に, CO<sub>2</sub> は Cr<sup>3+</sup> C.u.s. O<sup>2-</sup> C.u.s. couple 上に一部は強く, 一部は弱く吸着することを示した。しかし吸着した CO 及び CO<sub>2</sub> が ion 化しているか, 又吸着したそれらが酸素の吸着によりどのように影響されるか明らかにされていない。

この節では, 上の問題を明らかにするため酸化, 部分還元, 還元表面における CO, CO<sub>2</sub> の吸着挙動を, 融媒の電位度を同時に測定しながら過渡応答法によって詳細に調べることを目的としている。

### 6-3-2 実験結果及び考察

#### (1) 酸化表面における CO 及び CO<sub>2</sub> の挙動

はじめに酸化表面における CO 及び CO<sub>2</sub> の吸着について調べるため、触媒を O<sub>2</sub>(20%)-N<sub>2</sub>混合ガス流中で充分酸化した後、O<sub>2</sub>濃度を変えずに種々濃度の CO<sub>2</sub>を導入し、CO<sub>2</sub>(inc, 0)-CO<sub>2</sub> 及び CO<sub>2</sub>(inc, 0)-O<sub>2</sub> の応答を同時に追跡した。引き続き導入 CO<sub>2</sub> を cut し再び CO<sub>2</sub>(dec, 0)-CO<sub>2</sub> 及び CO<sub>2</sub>(dec, 0)-O<sub>2</sub> の応答を追跡し、結果を Fig. 6-8 に示した。Fig. 6-8 から分るように、CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 応答は瞬時に定常値に応答し、CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 応答は全く O<sub>2</sub> の変化を示さなかった。同様の応答を CO ガスについても行ない CO-CO 応答を追跡した結果、Fig. 6-9 に示したように CO<sub>2</sub> と同じ瞬時応答の結果が得られた。これらの結果は CO<sub>2</sub> 及び CO は酸化表面に吸着しないことを示している。

更に上の結論は次の実験結果からも支持された。即ち、酸化表面を O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス気流中で数時間処理(13.1°C)した後、CO<sub>2</sub> を cut し O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス流中で触媒層温度を 180°C で直線的に上昇させながら出口ガスの分析を行なった結果、CO<sub>2</sub> の流出は全く認められなかった。



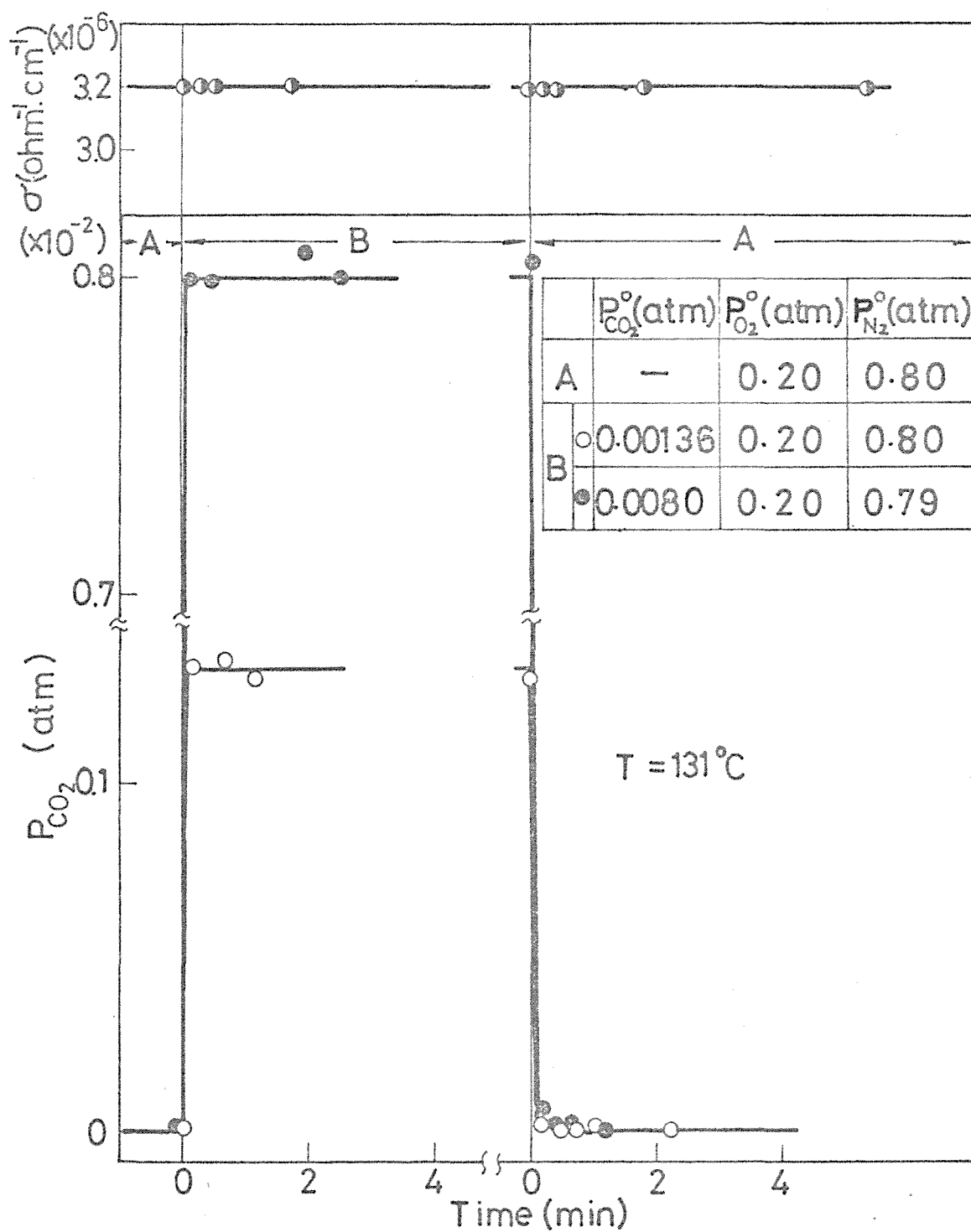


Fig.6-8.  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$  response on the oxygenated surface.

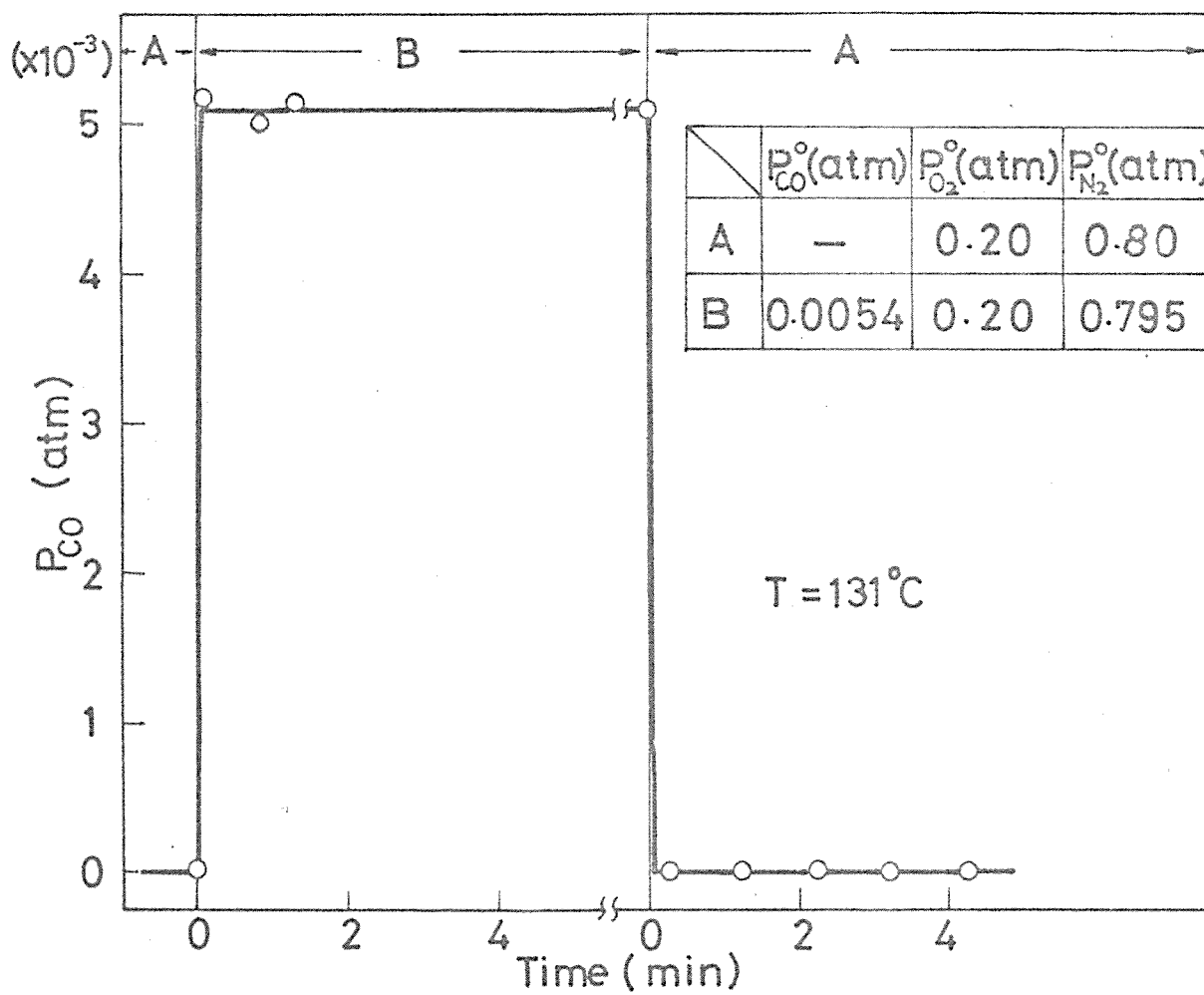


Fig.6-9. CO - CO response on the oxygenated surface.

## (2) 還元表面における CO の挙動

次に還元表面における CO の吸着挙動について調べるため、酸化表面を CO(6%)-N<sub>2</sub> 混合ガス流中で生成 CO<sub>2</sub> が認められなくなり、触媒の電導度が  $\sigma = 2 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を示すまで還元した後、入口ガス流を純 N<sub>2</sub> ガス流又は O<sub>2</sub>(20%)-N<sub>2</sub> 混合ガス流に切り換え、それぞれの場合について CO(dec, 0)-CO 及び CO(dec, 0)- $\sigma$  応答を同時に追跡した。得られたそれぞれの結果を Fig. 6-10 に示した。

はじめに純 N<sub>2</sub> ガス中における CO(dec, 0)-CO 及び CO(dec, 0)- $\sigma$  応答について考える。Fig. 6-10 の曲線 I から分るように CO(dec, 0)-CO 応答は約 60 分間にわたり遅れを示し CO は還元表面に吸着することを示した。この応答曲線の図上積分から脱離 CO 量は  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  と求まった。一方触媒の電導度は Fig. 6-10 曲線 I' で示すように全く変化が認められなかった。この結果は還元表面に吸着した CO は電気的に中性であることを示す。更に先に(1)節で述べたように CO が吸着酸素で充分飽和した表面には吸着しないで、吸着酸素を除いた還元表面には吸着するという実験結果を考慮すると、Zecchina ら<sup>6-16)</sup> が示唆したように CO の吸着 site は吸着酸素で占められていない空の Cr<sup>3+</sup> ion 上と考えられる。

次に O<sub>2</sub>(20%)-N<sub>2</sub> 混合ガス流中での CO(dec, 0)-CO 及び CO(dec, 0)- $\sigma$  応答について考える。このとき Fig. 6-10 の曲線 II に示したように、CO(dec, 0)-CO 応答は初期に著しい量の CO の脱離がおこり最大値を通り急減し約 3 分でゼロに応答することを示した。この曲線 II の図上積分から求めた CO の脱離量は  $3.6 \times 10^{-5} \text{ mole/g}$  であった。曲線 I と比べ全く異なった応答

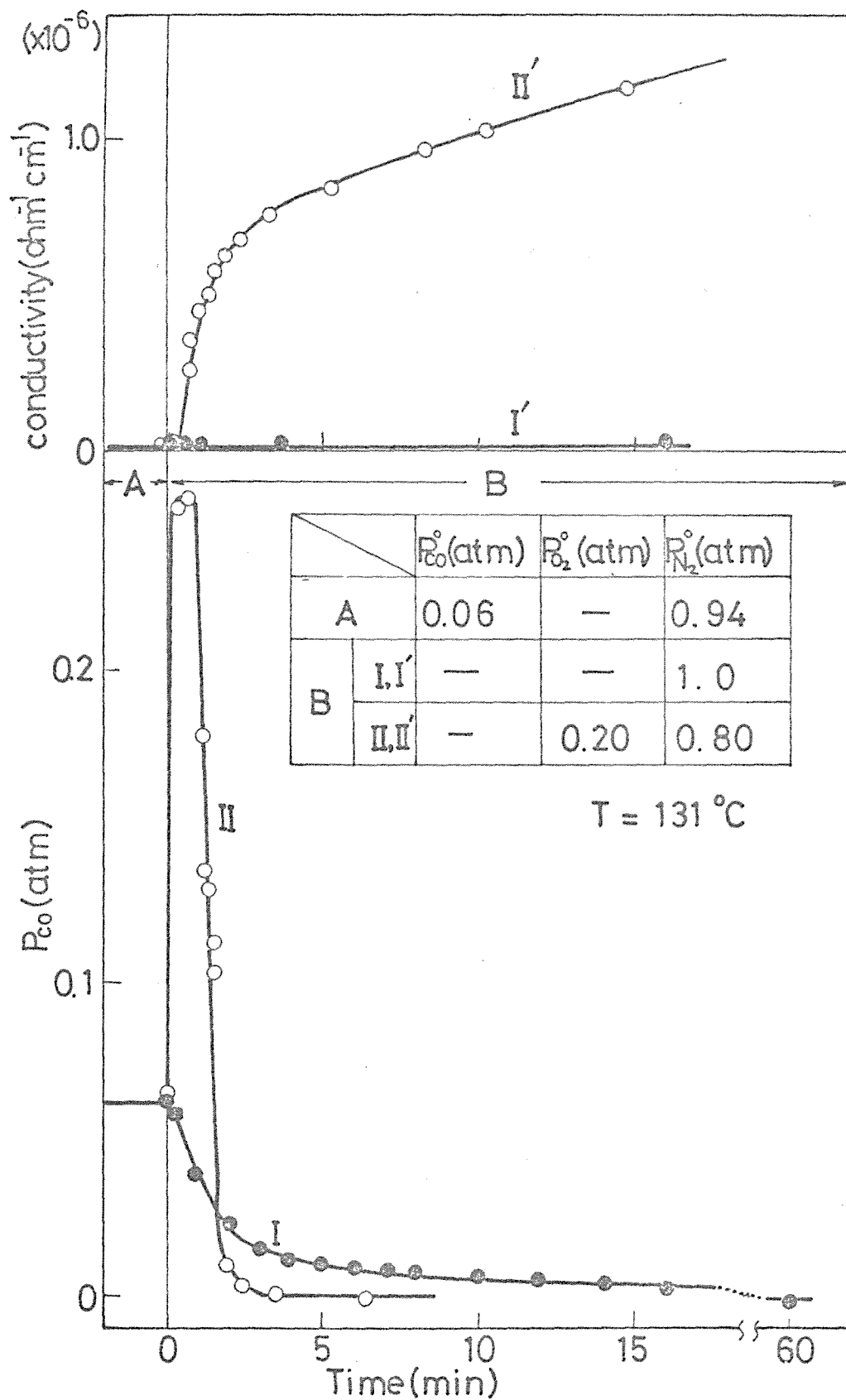


Fig.6-10. CO - CO and CO -  $\sigma$  response.

曲線にもかかわらず CO の脱離量が前者とほぼ同じ値を示しているのが分る。この両者の一致は、吸着 CO が酸素の強い速い吸着により置換脱離されることを示している。

一方電導度の応答は、Fig. 6-10 に曲線 II' に示したように、応答初期に速く、引き続きゆっくり増加する応答を示した。この  $\sigma$  の初期の速い変化と後期の遅い変化は 6-2 節で述べたように吸着速度の異なる 2 種類 (1 つは速く、1 つは遅い) の吸着 site への酸素の ion 化吸着に対応しているが、曲線 II, II' の比較から、酸素の速い吸着が終る分後には丁度 CO の脱離も終了していることが分る。これは、CO が酸素を速く吸着させる site I に吸着していたことを強く示している。何故ならもし CO が  $S_{II}$  に吸着していたとすると、それへの  $O_2$  の吸着は Fig. 6-4 曲線 4 に示したようにゆっくり吸着するので、その吸着によって置換脱離される CO の量もゆっくりと増加してくるはずである。

### (3) 還元表面における $CO_2$ の挙動

純  $N_2$  気流中にある還元表面に  $CO_2$  (0.85%) を導入し  $CO_2$  (inc, 0)  $CO_2$  及び  $CO_2$  (inc, 0) の応答を同時に追跡した。引き続き導入  $CO_2$  を cut し再び  $CO_2$  (dec, 0)  $CO_2$  及び  $CO_2$  (dec, 0) の応答を追跡し、結果を Fig. 6-11 に示した。Fig. 6-11 の  $CO_2$ - $CO_2$  応答が明らかな遅れを示したことから CO と同様  $CO_2$  も還元表面に吸着することが分った。 $CO_2$  (inc, 0)  $CO_2$  応答曲線の図上積分から吸着  $CO_2$  量が  $1.3 \times 10^{-5}$  mole/g と、同様に  $CO_2$  (dec, 0)  $CO_2$  応答曲線から脱離  $CO_2$  量が  $1.2 \times 10^{-5}$  mole/g と求められ、両者がほぼ良い一致を示すことから  $CO_2$  は可逆的に吸着することが示され

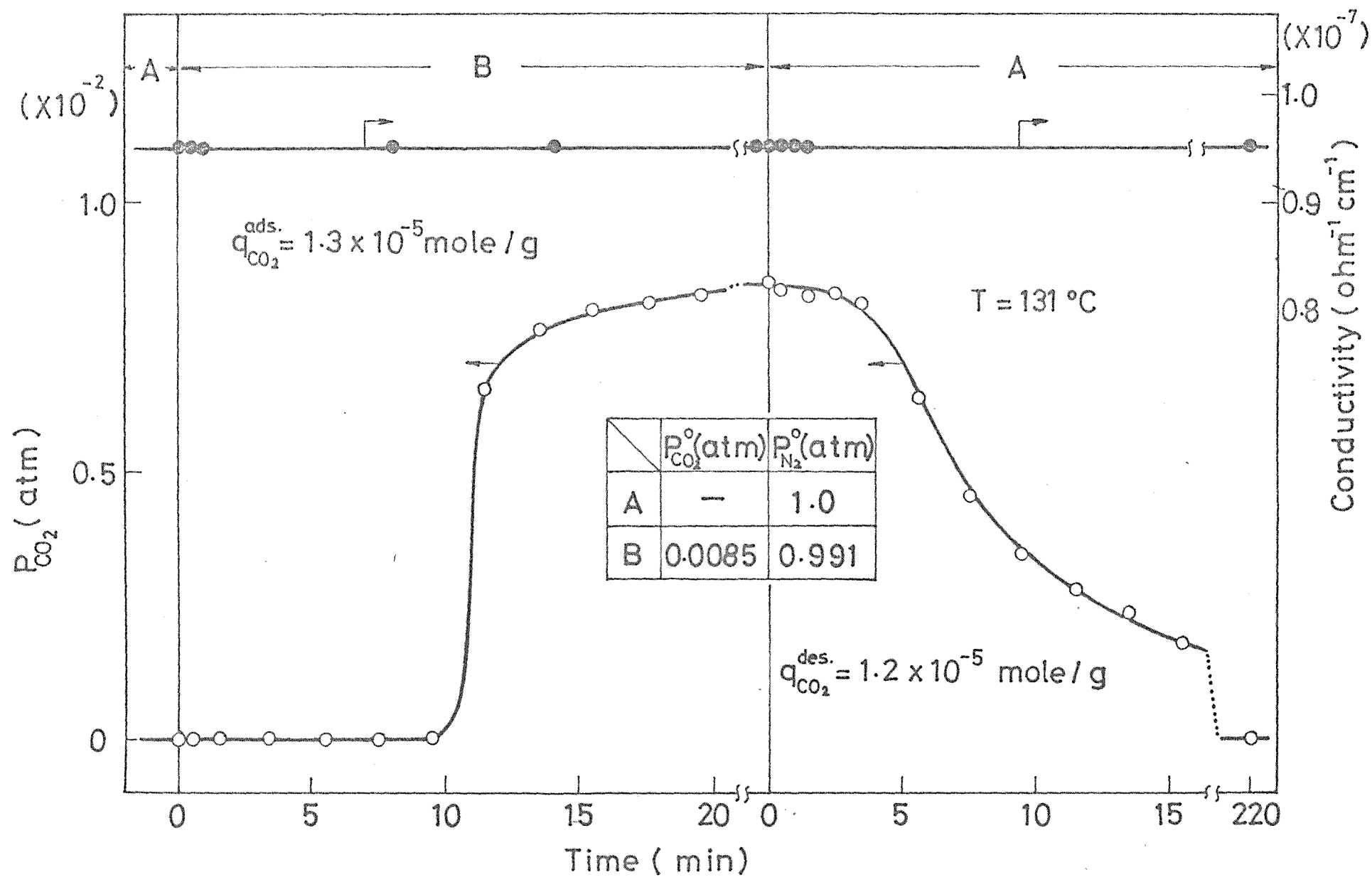


Fig.6-11.  $\text{CO}_2$ -  $\text{CO}_2$  response on the reduced surface.

た。更に6-3-2(1)で述べたように $\text{CO}_2$ は吸着酸素で飽和した酸に表面に吸着しないことを考慮すると、その吸着 site として $\text{CO}$ と同様に、吸着酸素で占められていない site であることが分る。この結果は後で第7章で述べる $\text{CO}_2$ が吸着酸素上のみ吸着する銀触媒の場合と対照的である。一方触媒の電導度の応答はFig. 6-11に示したように、第4章で述べた $\text{MnO}_2$ 上での $\text{CO}_2$ の吸着と同様全く変化を示さなかった。これは、可逆吸着 $\text{CO}_2$ が電氣的に中性であることを示している。

さて、Fig. 6-11の $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答を追跡した後、真入ガス流を純 $\text{N}_2$ ガス流ではなく、 $\text{O}_2(20\%) - \text{N}_2$ 混合ガス流に置換した時、得られた $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答はFig. 6-12右側に示したようにFig. 6-11のそれとは全く異なった形態の応答が得られた。即ち応答初期に著しい量の $\text{CO}_2$ の脱離がおこり瞬時に最大値を示した後急減し、ひき続き30分間 $\text{CO}_2$ のゆっくりした脱離が観測された。この $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答曲線の図上積分から脱離 $\text{CO}_2$ 量は $6.2 \times 10^5 \text{ mole/g}$ と求められ、 $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答曲線から求めた吸着量より約5倍も多いことが分った。尚このとき $\text{CO}_2$ 以外に $\text{CO}$ の脱離は認められなかった。この結果はFig. 6-12の右側の $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答曲線から求めた脱離 $\text{CO}_2$ 量の中には、 $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答の際吸着した可逆吸着 $\text{CO}_2$ と、酸化表面を $\text{CO}$ で還元して還元表面をつくるとき表面に生成蓄積された不可逆吸着 $\text{CO}_2$ とが含まれていることを示している。この不可逆吸着 $\text{CO}_2$ 量はFig. 6-12の $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$ と $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0), \text{O}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$ 応答曲線のそれぞれの図上積分値の差から $4.9 \times 10^5 \text{ mole/g}$ と求まった。この値は先にFig. 6-3から求めたその量 $5.2 \times 10^5 \text{ mole/g}$ とほぼ良い一致を示している。

この不可逆吸着 $\text{CO}_2$ は $\text{N}_2$ 中では脱離しないが、気相 $\text{O}_2$ が

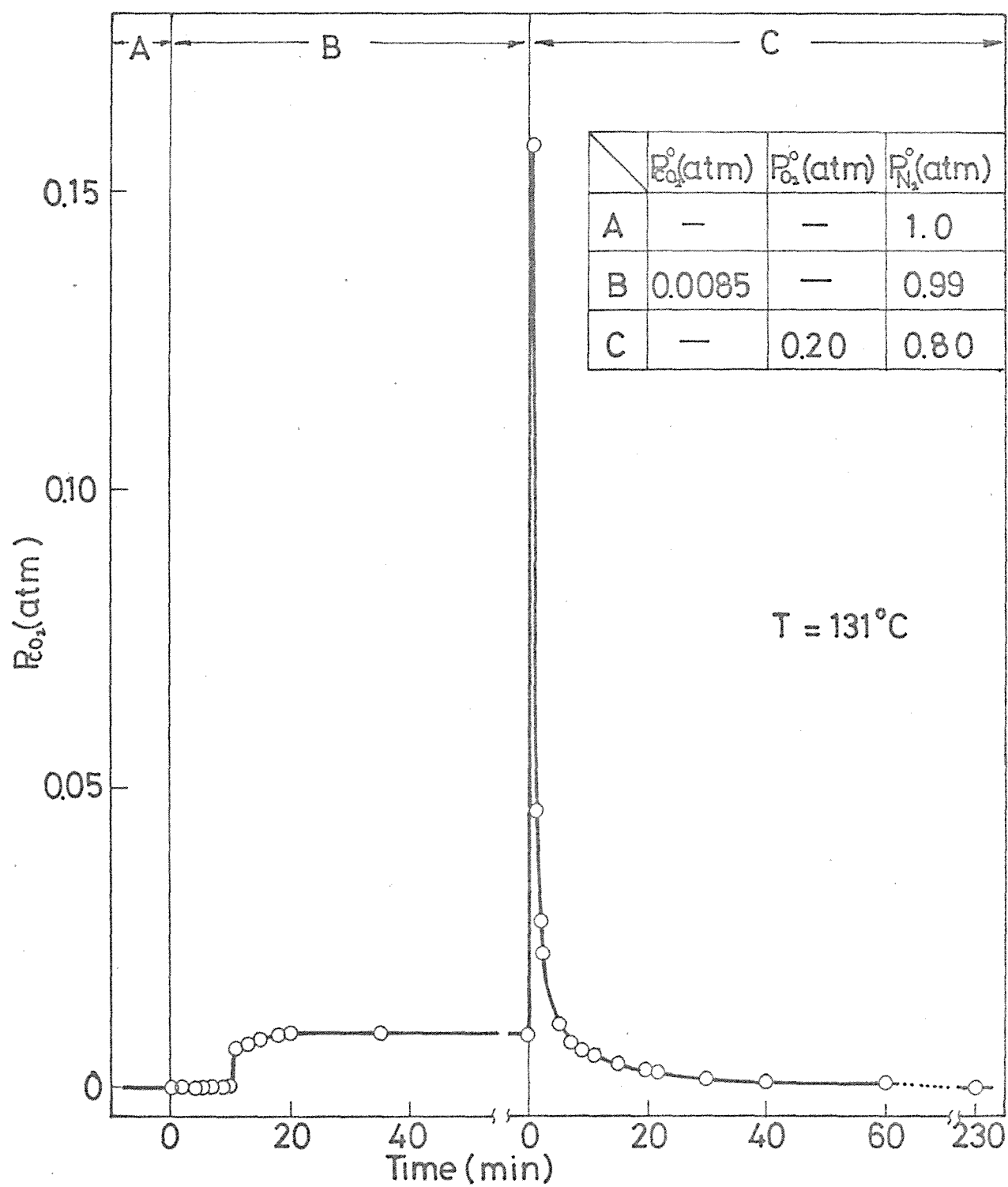


Fig.6-12.  $\text{CO}_2$  -  $\text{CO}_2$  response on the reduced surface.



存在すると 6-2 節で述べたように  $O_2$  の強い吸着がおこり、それは置換脱離される。このとき Fig. 6-12 の右半分に表示した  $CO_2(dec, 0) - CO_2$  応答の応答初期の 5 分までの  $CO_2$  の速い脱離曲線と、それ以後のゆっくりした脱離曲線とを Fig. 6-4 に示した酸素の速い吸着曲線 3 及びその遅い吸着曲線 4 とをそれぞれ比較することにより、5 分までの  $CO_2$  の速い脱離は  $O_2$  の  $S_I$  への速い強い吸着による置換脱離に起因していると考えられる。したがってこのとき脱離してきた  $CO_2$  は  $S_I$  に吸着していたものが大部分であると考えられる。何故ならばもしそれが  $S_{II}$  に吸着していたものであれば、Fig. 6-4 曲線 4 に従うゆっくりした酸素の吸着により、それによって置換脱離される  $CO_2$  量も次第に増加する傾向を示すはずである。更に、この  $S_I$  に吸着していた  $CO_2$  は次に述べる考察から不可逆吸着  $CO_2$  であると考えられる。即ち表面に不可逆吸着  $CO_2$  のみを吸着させておき、これを酸素の吸着によって脱離させたとき Fig. 6-3 の右半分に表示した  $CO(dec, 0), O_2(inc, 0) - CO_2$  応答と同じ応答曲線が得られ、 $CO_2$  の脱離は応答初期 5 分まで速く、以後ゆっくりと長時間続いた。これは  $S_I$  に吸着していた不可逆吸着  $CO_2$  が  $O_2$  の速い吸着により一度気相に素早く置換脱離するが、脱離したものの一部は  $S_{II}$  へ再吸着しそれが再びゆっくりと脱離してくるとして説明出来る。従って  $CO_2$  は  $S_I$  及び  $S_{II}$  上に共に吸着するが、気相に  $O_2$  が存在しないとき  $S_I$  には不可逆的に、 $S_{II}$  には可逆的に吸着する。一方気相に  $O_2$  が存在するとき  $S_I$  に不可逆吸着した  $CO_2$  は酸素の速い吸着により置換脱離されるが  $S_{II}$  に吸着した  $CO_2$  はその  $S_{II}$  への  $O_2$  の吸着が遅いためそれによる影響をほとんど受けることなしに  $N_2$  中の場合と同様にゆっくり脱離してくると思われる。

Zecchinaら<sup>6-16)</sup>はIR法により還元 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 表面に吸着状態の異なる種類の $\text{CO}_2$ を観測し、1つは弱い吸着のlinear formであり、1つは強い吸着のbidentate carbonateであることを示し、更に後者の吸着siteは $\text{Cr}^{3+}\text{c.u.s.}-\text{O}^{2-}\text{c.u.s. couple}$ であることを示した。これらの結果をそのままここでの結果に対応させて考えたとき、上に述べた不可逆吸着 $\text{CO}_2$ の $\text{O}_2$ 吸着による置換脱離は次のように説明される。COによる表面の還元の際 $\text{Cr}^{3+}\text{c.u.s.}-\text{O}^{2-}\text{c.u.s. couple}$ 上に生成された強吸着のbidentate carbonateが、 $\text{O}_2$ の導入によってその隣りに酸素が強く解離吸着することによって、その $\text{Cr}^{3+}$ との結合を弱められ $\text{CO}_2(\text{g})$ として気相に脱離すると考えられる。一方可逆吸着 $\text{CO}_2$ に関しては、同様にその吸着siteは例えば既に $\text{OH}^-$ 等が $\text{Cr}^{3+}$ 上に配位していてbidentate carbonateを形成する状態になく、そこにはlinear formで吸着すると考えられる。

#### (4) 反応下にある表面におけるCO及び $\text{CO}_2$ の挙動

先にも述べたように酸化表面を $\text{CO}(1.5\sim4.0\%)-\text{O}_2(20\%)-\text{N}_2$ 混合ガス気流中で15時間処理すると定常状態が得られ、このとき表面は部分的に還元された状態にある。この混合ガス流中にある部還元表面へ導入COをcutし $\text{O}_2(20\%)-\text{N}_2$ 混合ガス流を導入し $\text{CO}(\text{dec.0})-\text{CO}$ 応答を追跡した。結果をFig.6-13に示したようにそれは瞬時にゼロに応答し部還元表面には酸化表面と同様にCOは吸着しないことを示した。この結果と、先に6-3-2(2)で示したCOの吸着siteが $\text{S}_{\text{I}}$ であるという結果と併せ考えると、反応の定常状態では $\text{S}_{\text{I}}$ は常に吸着酸素で飽和されていて、COの吸着出来る空のsite  $\text{S}_{\text{I}}$ がないことを示し

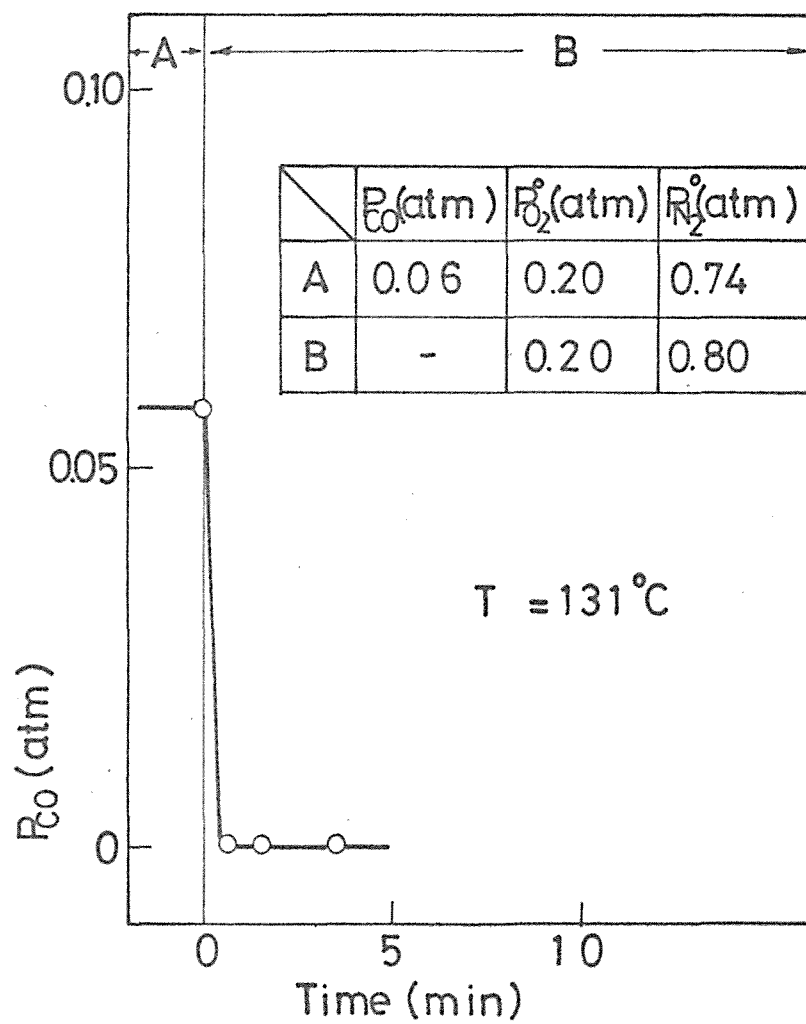


Fig.6-13.  $\text{CO}(\text{dec.}, 0) - \text{CO}$  response on the partly reduced surface.

てあり、これは Fig. 6-2 に示した  $O_2^*$  が  $P_{O_2}$  に無関係に一定値を示すという実験結果と合致する。したがって、このとき反応は吸着酸素と気相 CO との反応即ち Rideal-Eley 機構で進行していると結論した。

一方上と同じ混合ガス流中にある部分還元表面へ CO,  $O_2$  濃度は同じにして入口から  $CO_2$  を導入し、 $CO_2(\text{inc.}, 0) - CO_2$  応答を、ひき続き導入  $CO_2$  を cut し  $CO_2(\text{dec.}, 0) - CO_2$  応答を追跡し、その結果を Fig. 6-14 に示した。得られた応答曲線が僅かに遅れを示すことからごく少量の  $CO_2$  の吸着があることも示した。しかし応答曲線の図上積分から求めたその量は Fig. 6-15 に ● で示したように還元表面のそれに比べ 1/100 以下で無視出来る程度であり、このとき反応速度も  $CO_2$  の導入によって全く影響を受けなかった。これらの結果から、反応の定常状態において反応で生成した  $CO_2(g)$  の表面への再吸着(このとき上で述べたように  $S_I$  は吸着酸素で飽和されているので  $S_{II}$  への吸着を示している)は無視出来ると考えられ、これは後の 6-4 節で反応機構を考えるとき重要な結果である。

### 6-3-3. 本実験の要旨及び結論.

$Cr_2O_3$  上での CO 及び  $CO_2$  の吸着挙動を、酸化、還元及び部分還元表面に分けて触媒の電導度を同時に測定しながら過渡応答法により調べた。気相成分及び電導度の応答曲線の図上解析から、CO は酸化及び部分還元表面には全く吸着しないが還元表面には触媒との間に electron の移動なしに可逆的に吸着しその吸着 CO は酸素の強い吸着により置換脱離あることを示した。一方、 $CO_2$  は酸化表面には全く吸着せず、

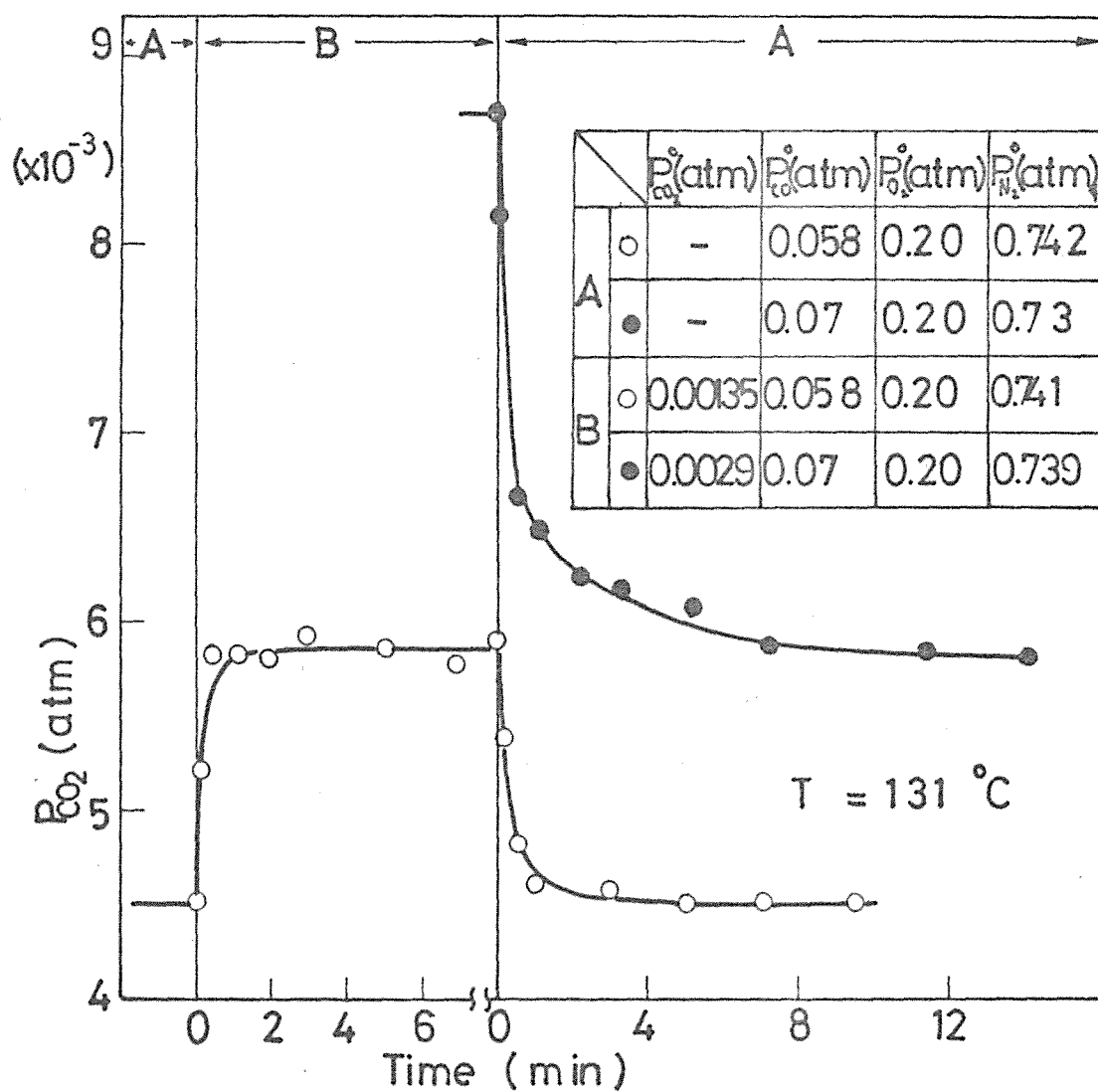


Fig.6-14.  $CO_2$ -  $CO_2$  response during the reaction.

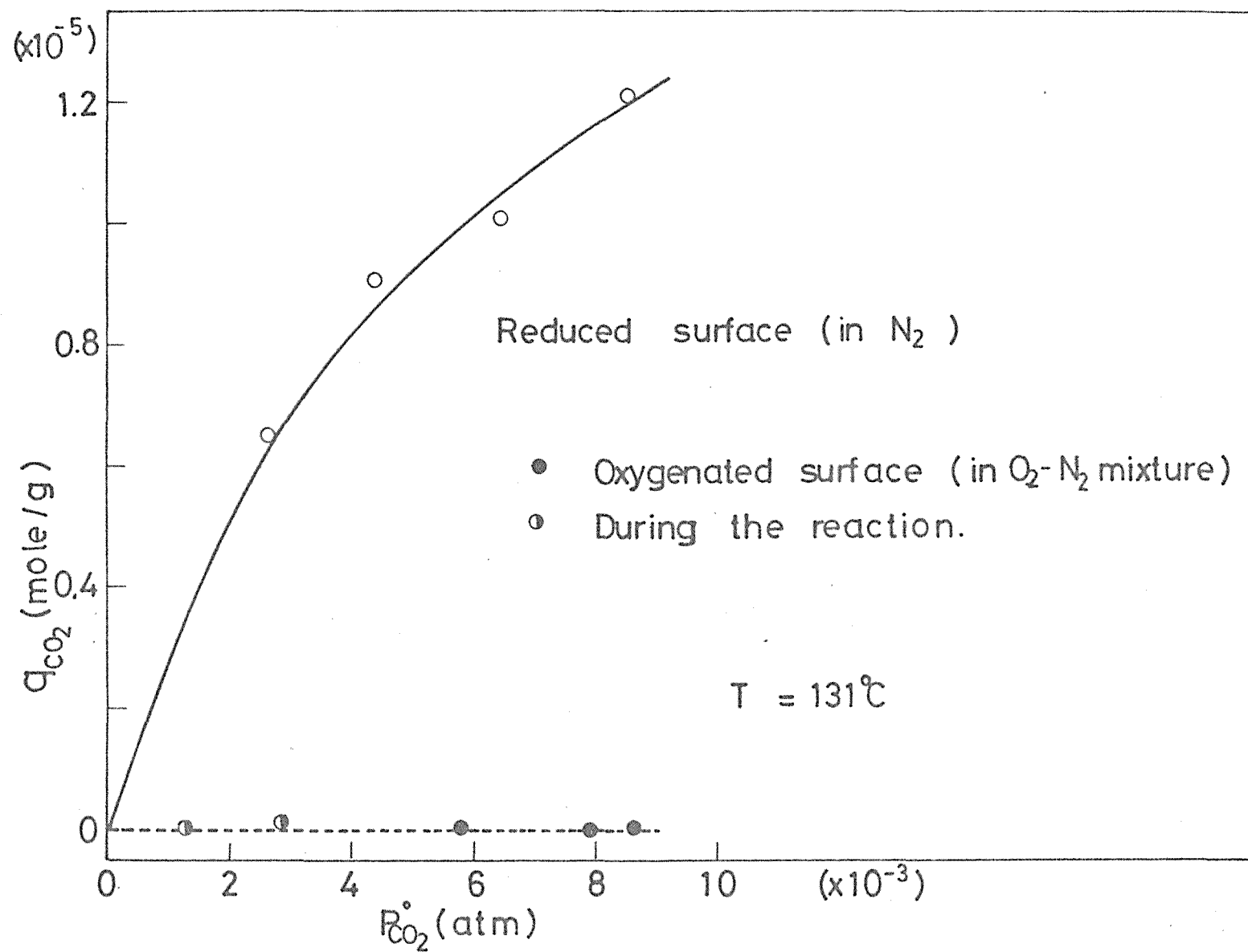


Fig.6-15. Adsorption isotherm for  $\text{CO}_2$

部分還元表面にはごく微量、還元表面には著しい量吸着することが示された。還元表面におけるその吸着  $\text{CO}_2$  には2種類存在し、1つは可逆吸着  $\text{CO}_2$  であり、1つは不可逆吸着  $\text{CO}_2$  である。その吸着状態は両者共電気的に中性であり後者は酸素の強い吸着によって置換脱離されることを明らかにした。

得られた結果を Zecchina の IR による結果と対比させて議論した。

## 6-4. 反応機構

### 6-4-1. 従来の研究と本実験の目的

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  上での  $\text{CO}$  酸化の反応機構に関してはこれまで詳細な速度論に基づく十分な検討が成されてこなかったが、定性的な検討から Winter<sup>(6-18)</sup> は酸素の吸着が律速であるとし、Tarama, Teranishi, Hattori<sup>(6-19)</sup> は吸着  $\text{CO}$  と吸着酸素原子との反応が律速であると考えた。近年 Davydov, Shchekochikhin, Keier は IR 法によって、全反応は気相  $\text{CO}$  と吸着酸素との反応又はその反応で生成された表面吸着種の  $\text{CO}_2$  としての脱離によって支配されていることを示した。

この節では、6-2 及び 6-3 節で得られた結果に基づいて詳細な反応機構を提出すると共に、それぞれの素過程の速度定数の決定をこれまでのような parameter optimization technique を用いずに、得られた応答曲線の図上解析からだけで行なった。



## 6-4-2. 実験結果及び考察

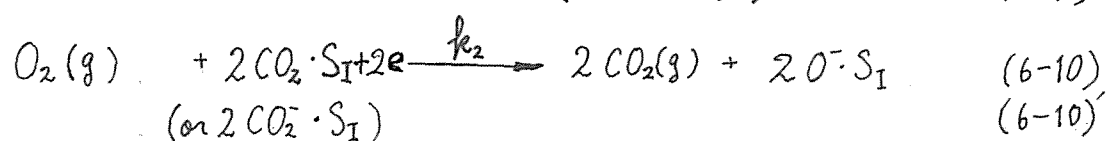
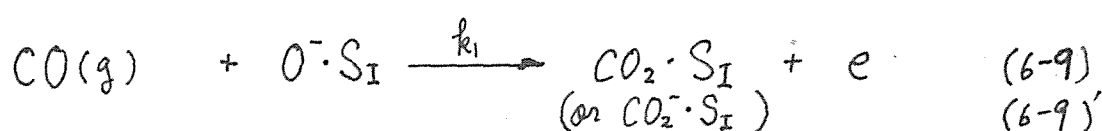
### (1) 反応機構の提出

これまで述べてきた 6-2, 6-3 節の反応機構に関係する結果をまとめてみると次のようになる。

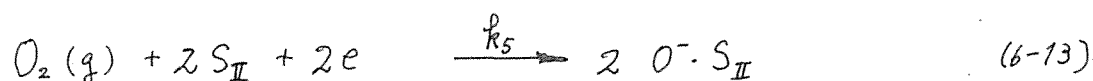
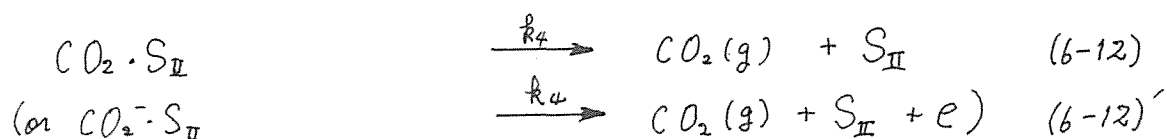
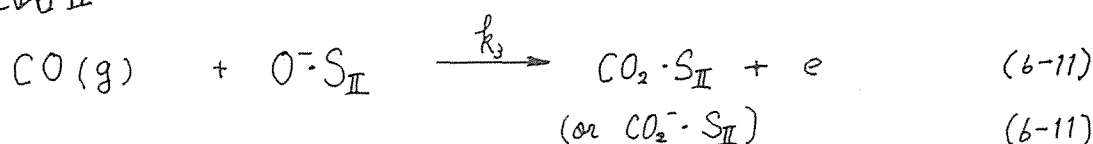
- (a) 触媒表面には 2 種類の解離型 ion 化酸素種  $O^-S_I$ ,  $O^-S_{II}$  が存在し両者共 CO 酸化に活性である。  $O^-S_I$  は高い酸化力をもち、その気相  $O_2$  による再生速度は速く、反応の定常状態ではその吸着は飽和状態にある。  $O^-S_{II}$  は低い酸化力をもちその再生速度は遅く、反応の定常状態ではその吸着は飽和状態にない。
- (b) 反応の定常状態においては、気相 CO と  $O^-S_I$  及び  $O^-S_{II}$  との間の反応が異なった速度で並行的に進行している。
- (c) 気相 CO と  $O^-S_I$  との反応で生成した  $CO_2$  は気相に  $O_2$  が存在しないとき不可逆的に吸着するが、気相に  $O_2$  が存在すると  $O_2$  の速い解離吸着によって素早く置換脱離される。一方気相 CO と  $O^-S_{II}$  との反応で生成した  $CO_2$  の脱離速度は気相  $O_2$  の存在に影響されない。更に反応中に生成した  $CO_2(g)$  の空の site  $S_{II}$  への再吸着は無視出来る程度に少ない。

これらの結果を基にして反応機構を次のように考えた。

#### 反応経路 I



## 反応経路Ⅱ



反応経路Ⅰ,Ⅱ,共に気相 CO とion化吸着酸素との反応によりion化したCO<sub>2</sub>を生成するのか,電気的に中性なCO<sub>2</sub>を生成するのか,いづれであるかこれまでの実験結果から明らかでない。そこでこれを明らかにするために次のような実験を行なった。

O<sub>2</sub>(20%)-N<sub>2</sub>混合ガス流中にある酸化表面へCO(6%)-N<sub>2</sub>混合ガス流を導入しCO(linc,0), O<sub>2</sub>(dec,0)-CO<sub>2</sub>及びCO(linc,0), O<sub>2</sub>(dec,0)-σ応答を同時に60分間追跡した(run1)。結果をFig.b-1b run1に示したように, CO<sub>2</sub>の脱離は応答初期に最大値に達した後急減しひき続きゆっくり減少した。一方のσ応答は,単調減少を示した。これは気相にO<sub>2</sub>が存在しないので気相COとの反応によりion化吸着酸素が減少したことを示している。

60分経過後導入ガスを純N<sub>2</sub>ガス流に切り換え再びCO(dec,0)-CO<sub>2</sub>及びCO(dec,0)-σ応答を追跡した(run2)。CO(dec,0)-CO<sub>2</sub>応答は遅れを示しCO<sub>2</sub>のゆっくりした脱離が観測された。もしMatsushita, Nakata<sup>b-20)</sup>及びCourtois, Teichner<sup>b-21)</sup>が示唆したように反応で生成したCO<sub>2</sub>がion化していて,それがゆっくり触媒にelectronを与えてCO(g)となって脱離してくるのであればCO(dec,0)-σ応答はrun1に引き続きσの減少を示す。

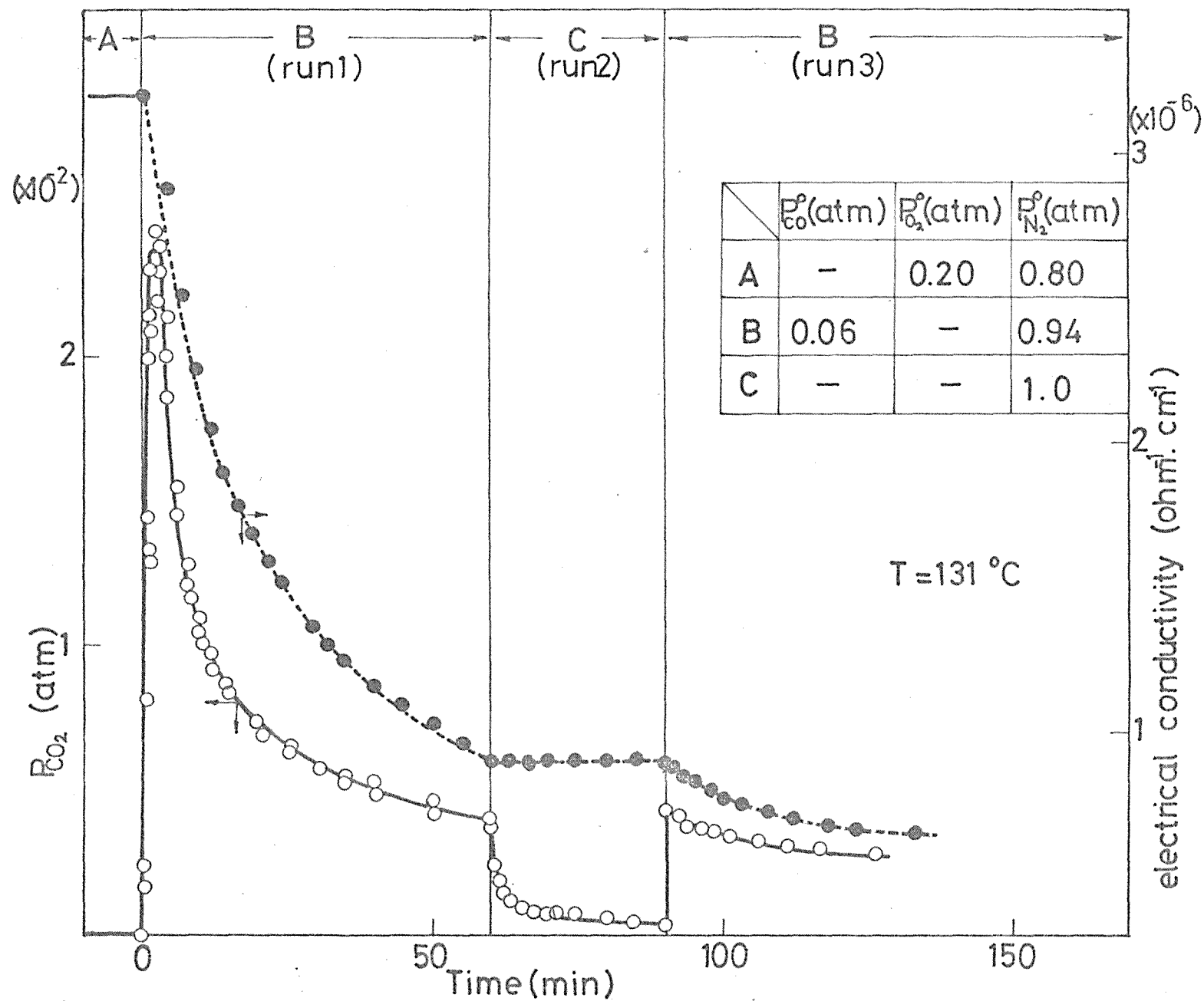


Fig.6-16. CO - CO and CO -  $\sigma$  responses.

はずである。しかし結果は Run 2 に示したように  $\sigma$  の応答は瞬時に一定値を示した。この結果は気相 CO と ion 化吸着酸素との反応により中性吸着 CO<sub>2</sub> が生成されることを強く示している。

引き続き N<sub>2</sub> 気流中で 30 分放置後再び流れを CO(6%)-N<sub>2</sub> 混合ガス流に切り換え CO(lnc, 0)-CO<sub>2</sub> 及び CO(lnc, 0)- $\sigma$  応答を追跡した (Run 3)。結果は Fig. 4-16 に示したように再び CO<sub>2</sub> の脱離と  $\sigma$  の減少が観測され気相 CO と ion 化吸着酸素との反応が進行していることを示した。

したがってこれらの結果から上に示した素反応 (6-9)', (6-10)', (6-11)', (6-12)' の可能性は除かれ、反応機構は (6-9) ~ (6-13) であると結論した。

## (2) $k_j$ の決定

素反応 (6-15) ~ (6-19) のそれぞれの速度定数  $k_j$  のうち  $k_2$ ,  $k_5$  に関しては 6-2 節において次のように決定されているので、

$$k_2 = k_I = 1.75 \times 10^{-4} \text{ mole / g. min. atm}$$

$$k_5 = k_{II} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ mole / g. min. atm}$$

残り  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  をこれまでのような計算機 simulation に依らずに、得られた過渡応答曲線の図上解析から求めることを考えた。

はじめに反応で生成した CO<sub>2</sub> の脱離速度定数  $k_4$  を決定するため次の実験を行なった。任意の反応ガス流中にある部分還元表面へ O<sub>2</sub>(20%)-N<sub>2</sub> 混合ガス流を導入し CO(dec, 0)-CO<sub>2</sub> 応

答を追跡したとき、結果をFig. 6-17に示したように約40分間にわたる  $\text{CO}_2$  の脱離が観測された。先の6-3-2(4)節で示唆したように気相  $\text{CO}$  と  $\text{O}\cdot\text{S}_{\text{II}}$  との反応で生成した  $\text{CO}_2$  は気相  $\text{O}_2$  の吸着によって非常に速く脱離あると考えられるので、ここでゆっくり脱離してきた  $\text{CO}_2$  は気相  $\text{CO}$  と  $\text{O}\cdot\text{S}_{\text{II}}$  との反応で生成された  $\text{CO}_2$  であると思ふことが出来る。

6-3-3(4)節で、部分還元表面では気相  $\text{CO}_2$  の再吸着は無視出来る程度に小さいことが示されているので、Fig. 6-17の  $\text{CO}(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答曲線は  $\text{CO}_2$  の脱離速度そのものの応答曲線と考えても誤差は少ない。そこで  $\text{CO}(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答曲線の図上積分から求めた任意の吸着量に対する  $\text{CO}_2$  の脱離速度を、plot するとFig. 6-18に示したような直線を得た。この直線関係の成立から  $\text{CO}_2$  の脱離速度  $r_d$  は次のように与えられる。

$$r_d = k_4 \theta_{\text{CO}_2} \quad (6-14)$$

ここで  $k_4$ ,  $\theta_{\text{CO}_2}$  はそれぞれ  $\text{CO}_2$  の脱離速度定数及び  $\text{S}_{\text{II}}$  に吸着した  $\text{CO}_2$  の被覆率である。今ここで、 $\text{CO}_2$  の吸着状態を6-3節で議論したように linear form とすると、 $\text{S}_{\text{II}}$  上すべてに吸着した時の最大吸着量を、 $\text{S}_{\text{II}}$  上で飽和状態にある原子状吸着酸素量に等しいとして求めることが出来、それは6-2節から、 $2.34 \times 10^{-4} \text{ mole CO}_2/\text{g}$  である。これを用いることによってFig. 6-18の直線の勾配から  $k_4$  は次のように決定した。

$$k_4 = 3.21 \times 10^{-5} \text{ mole/g}\cdot\text{min}$$

ここで反応で生成した  $\text{CO}_2$  の吸着量はFig. 6-17の  $\text{CO}(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答曲線の図上積分から  $4 \times 10^{-6} \text{ mole/g}$  と求められ表面被覆率で表わすと  $\theta_{\text{CO}_2} = 0.017$  で非常に小さいことが分った。

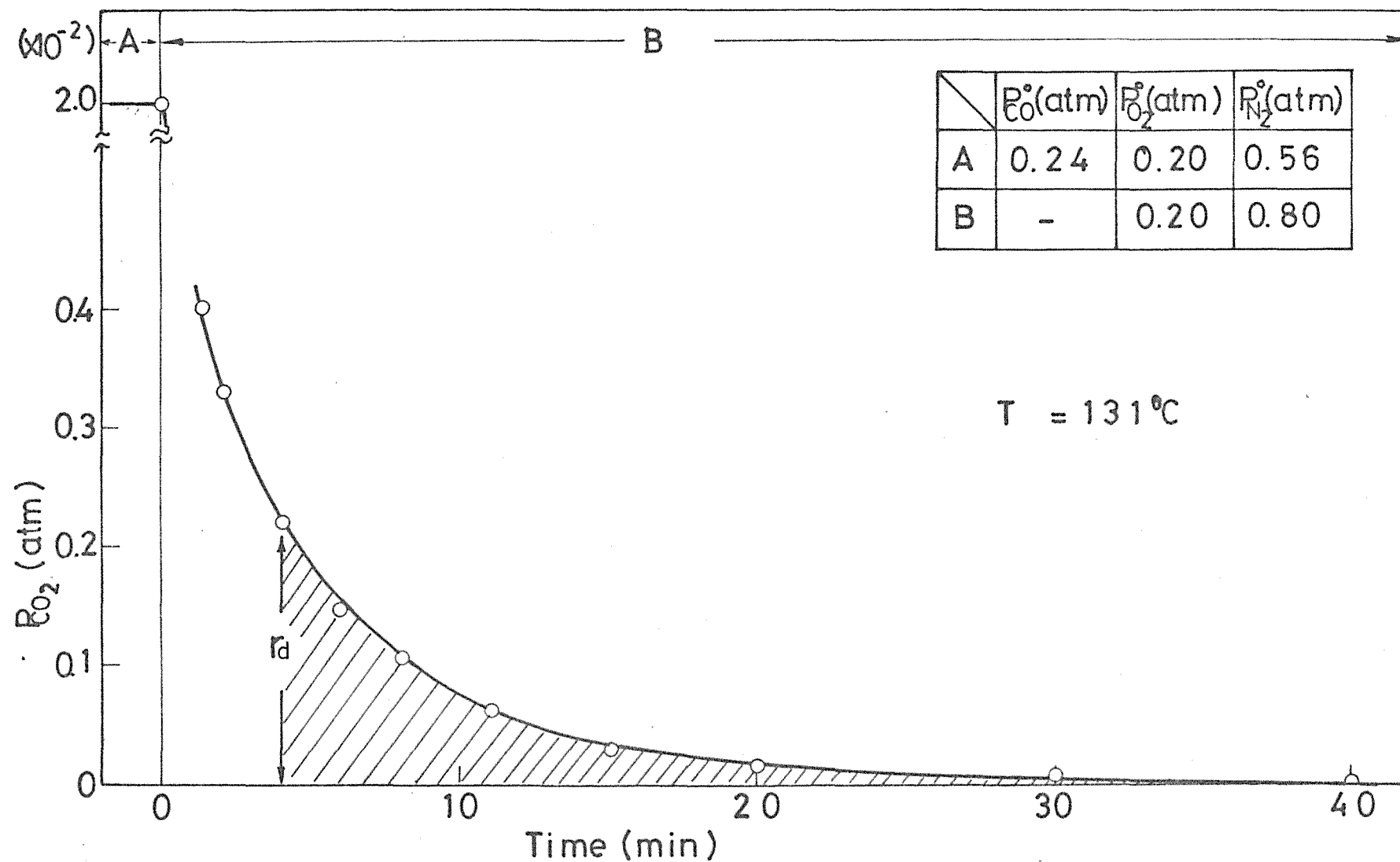


Fig.6-17. CO(dec., 0) - CO<sub>2</sub> response.

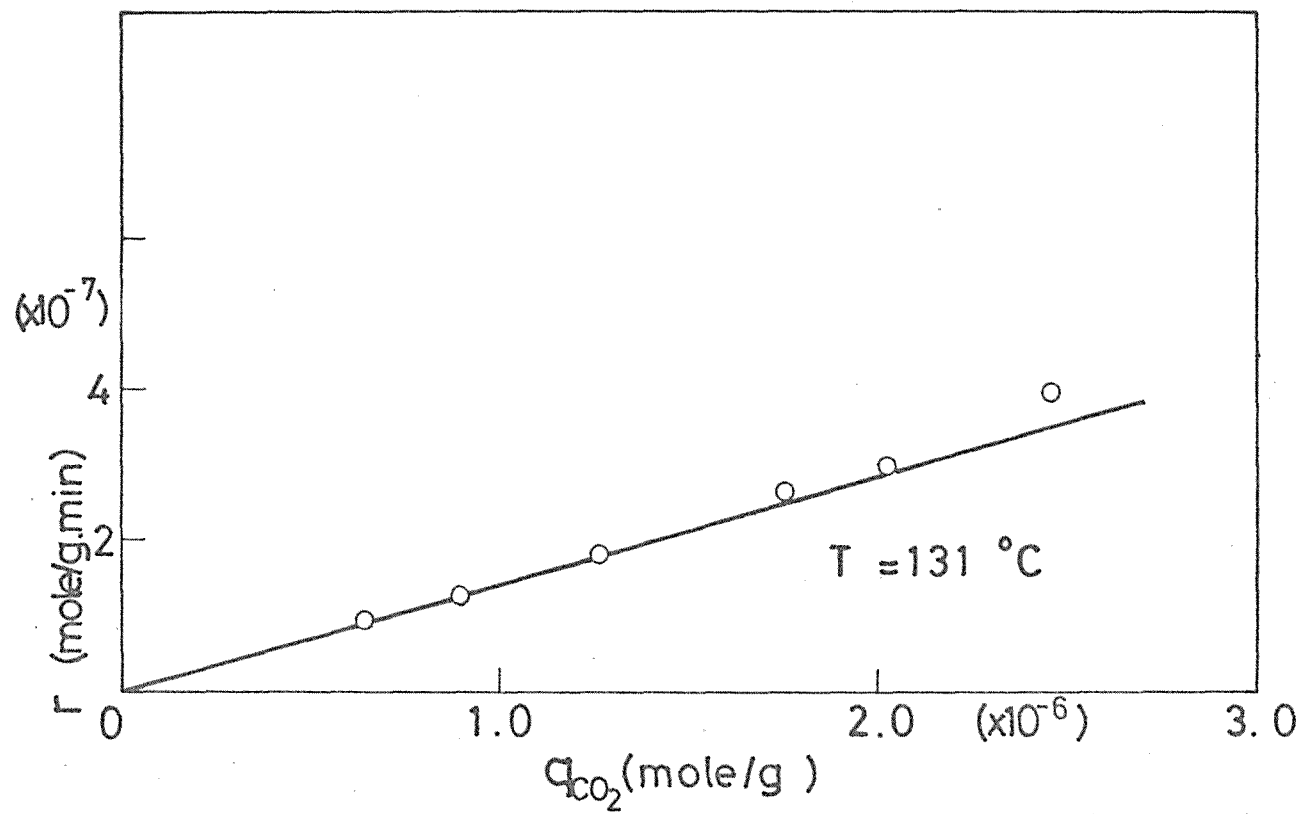


Fig.6-18. Plot of the desorption rate of  $\text{CO}_2$  vs.  $q_{\text{CO}_2}$ .

次に $k_3$ の値を決定するために次の実験を行なった。先に6-2-2(1)節で述べたように酸化表面の気相CO(6%)による還元で $O \cdot S_I$ は約30分で消失するが、 $O \cdot S_{II}$ は9時間以上かかって消失することが分っている。したがって酸化表面をCO(6%)- $N_2$ 混合ガス流中で還元し120分経過後には、表面の $O \cdot S_I$ は消失し $O \cdot S_{II}$ と気相COとの反応だけが進行していると考えて良い。この120分以後のCO(linc, O),  $O_2$ (dec, O)- $\sigma$ 応答をFig. 6-19に示したが、この $\sigma$ の減少は $O \cdot S_{II}$ の減少を示している。したがってFig. 6-6の吸着酸素量と電導度の直線関係を用いるとFig. 6-19に示した曲線の図上微分から $O \cdot S_{II}$ の表面被覆率の減少速度( $-d\theta_{II}/dt$ )が求められ、それをそのときの $\theta_{II}$ に対してplotするとFig. 6-20に示したような直線を得た。この直線関係から表面被覆率の減少速度は次のように与えられる。

$$-\frac{d\theta_{II}}{dt} = k_3 P_{CO} \theta_{II} \quad (6-15)$$

直線の勾配から $k_3$ は次のように決定した。

$$k_3 = 1.37 \times 10^{-5} \text{ mole / g. min. atm}$$

最後に $k_3$ の値はCO(linc.)- $CO_2$ 応答曲線の形態から次のように推定した。即ち任意のCO濃度で定常状態にある融媒層にCO濃度ジャンプを与え、この時のCO(linc.)- $CO_2$ 応答を追跡したとき、結果の一部をFig. 6-21に示したように $CO_2$ の生成量は応答初期に瞬時に、ひき続いて次第に増加し最大値に達した後定常状態となるOver-shoot型の応答を示した。このときの応答初期の生成 $CO_2$ の速い立ち上りは気相COと $O \cdot S_I$ との反応で生成した $CO_2$ 量の増加分に相当すると考えられる。何故なら反応で $S_I$ 上に生成した $CO_2$ は気相 $O_2$ により素早く置



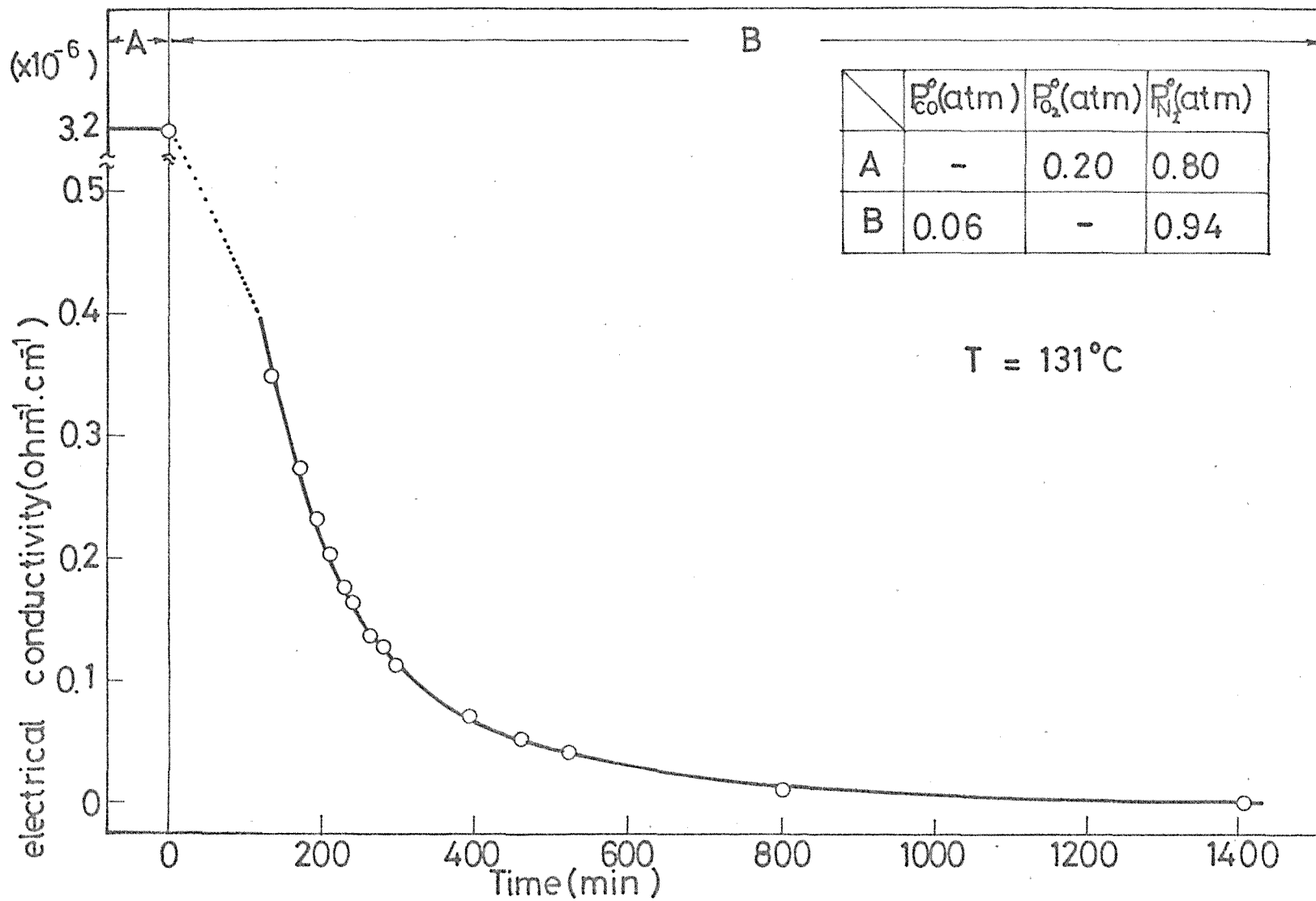


Fig.6-19. CO (inc.,0) and O<sub>2</sub>(dec.,0) -  $\sigma$  response.

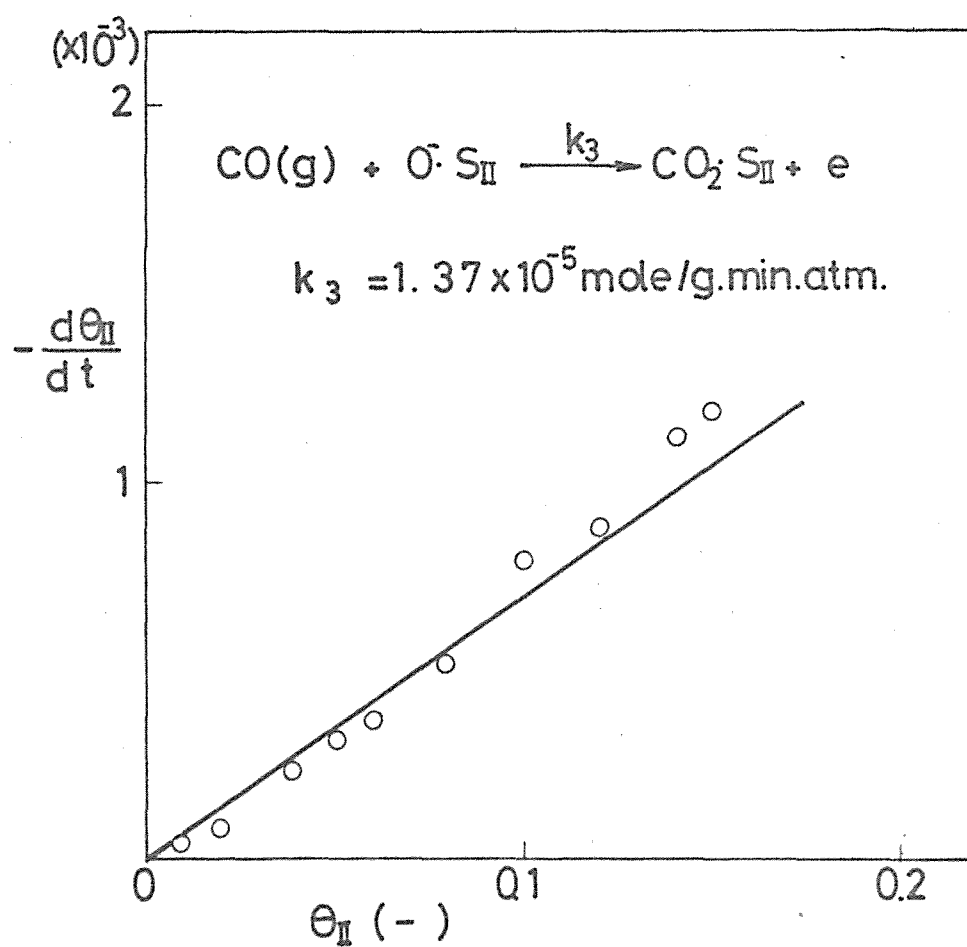


Fig.6-20. Plot of  $(-d\theta_{\text{II}}/dt)$  vs.  $\theta_{\text{II}}$ .

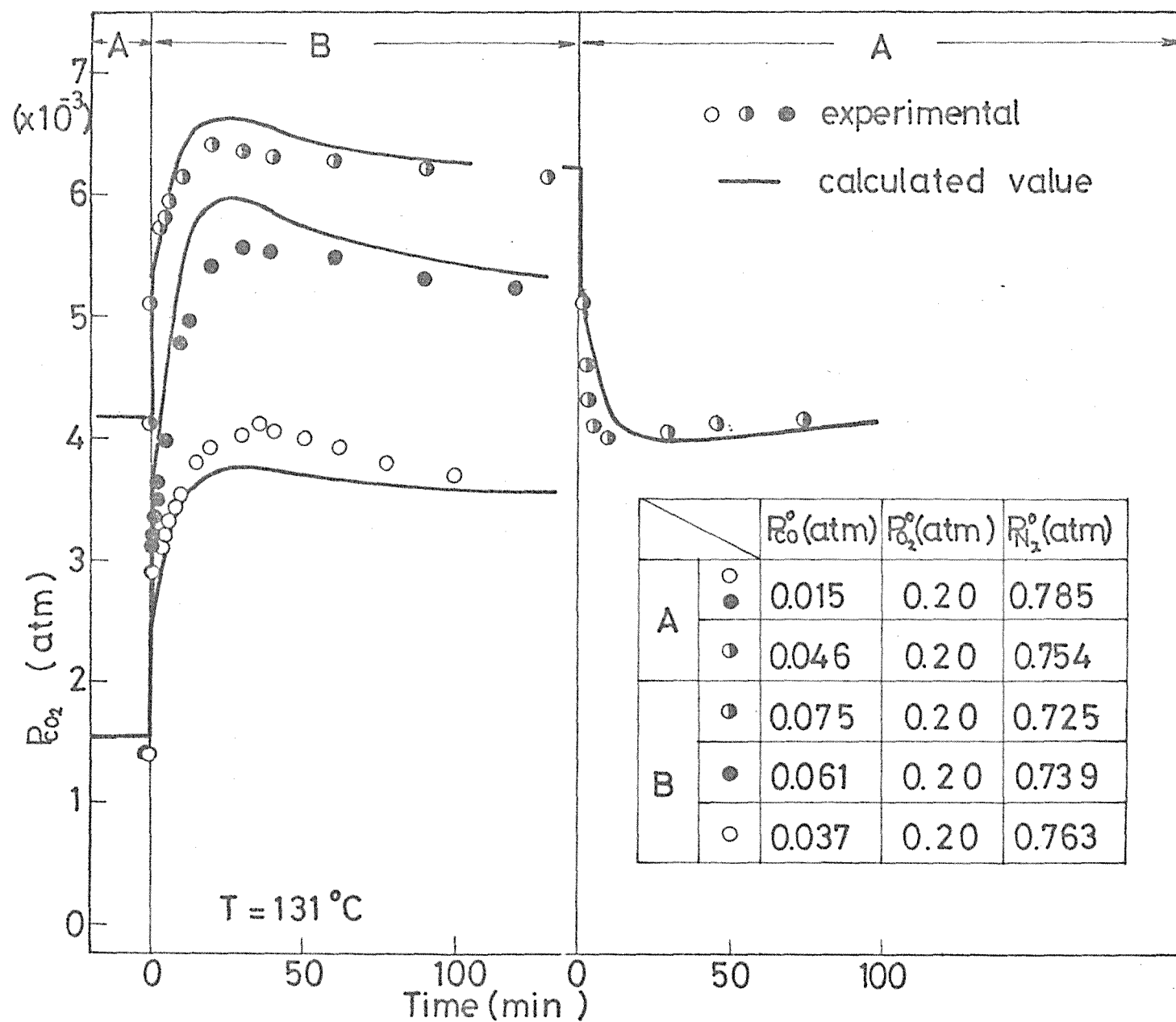


Fig.6-21. CO - CO<sub>2</sub> response on the partly reduced surface.

換脱離されるからである。したがってこの初期の速い立ち上りの部分の反応速度の増加分 $\Delta r$ を気相CO分圧の増加分 $\Delta P_{CO}$ に対してplotしたとき、結果をFig. 6-22に示したように良い直線が得られた。したがってこの時の反応速度 $\Delta r$ は次のように与えられる。

$$\Delta r = k_1 \theta_I \Delta P_{CO} \quad (6-16)$$

先にも述べたように $\theta_I \approx 1$ なので $k_1$ はFig. 6-22の直線の勾配から次のように決定した。

$$k_1 = 4.15 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm}$$

### (3) 過渡応答曲線の simulation

これまで考察したような反応経路Iは素反応(6-15)によってのみ支配されており、このとき $CO_2$ の生成速度は定常、非定常にかかわらず次式で表わることが出来る。

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = k_1 \theta_I P_{CO} \quad (6-17)$$

(6-17)式を用いると全反応の非定常過程の物質収支式は次のように与えられる。

$$\frac{dP_{CO}}{dt} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{CO}^0 - P_{CO}) - \frac{S_0 RT}{\varepsilon} (k_1 P_{CO} \theta_I + k_2 P_{CO} \theta_{II}) \quad (6-18)$$

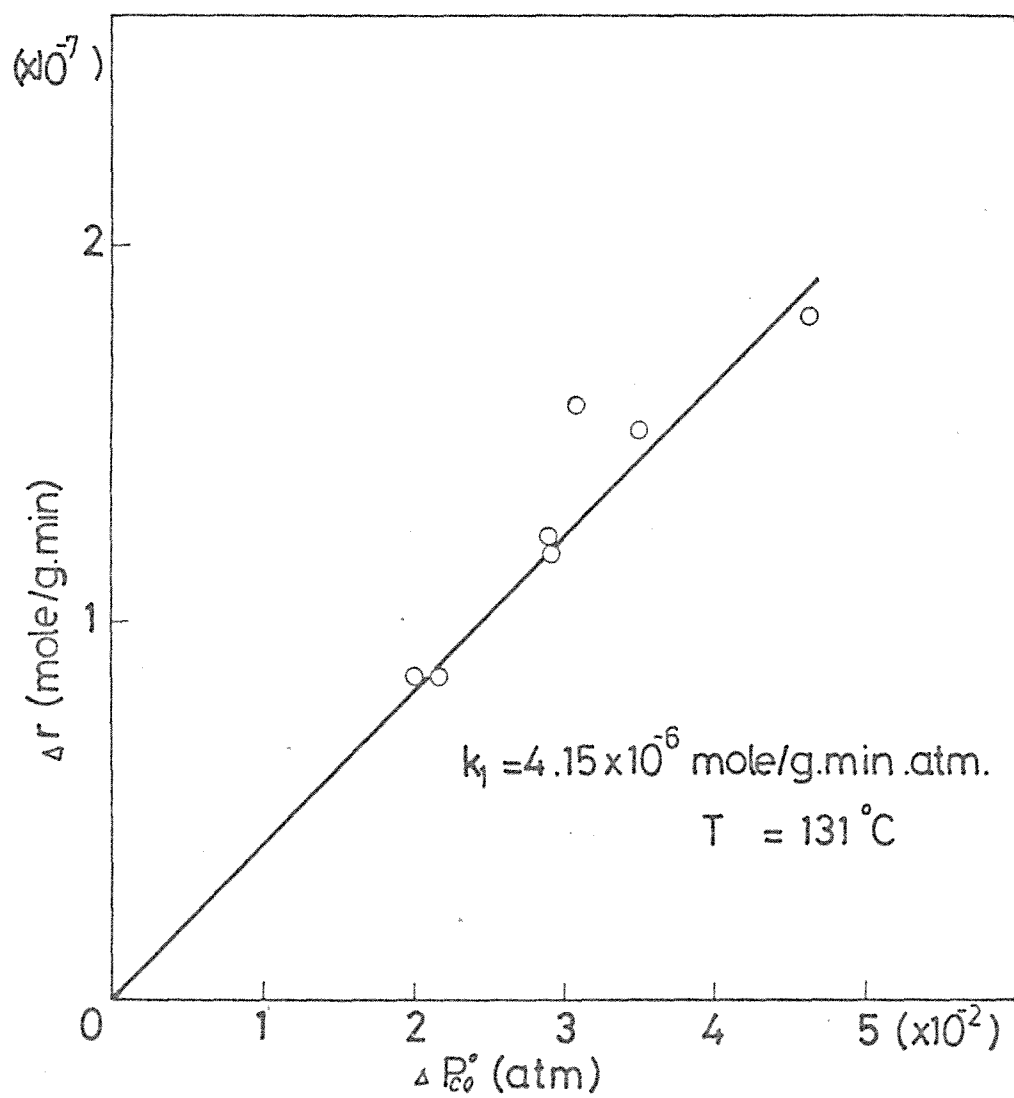


Fig.6-22. Plot of  $\Delta r$  vs.  $\Delta P_{O_2}$ .

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{2U}{\varepsilon L} (P_{CO_2}^o - P_{CO_2}) + \frac{2P_c RT}{\varepsilon} (k_1 P_{CO} \theta_I + k_4 \theta_{II CO_2}) \quad (6-19)$$

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{U}{\varepsilon L} (P_{O_2}^o - P_{O_2}) - \frac{P_c RT}{\varepsilon} \left( \frac{1}{2} k_1 P_{CO} \theta_I + k_5 P_{O_2} \theta_{II}^2 \right) \quad (6-20)$$

$$\frac{d\theta_{II}}{dt} = \frac{1}{q_{O_2}} (2k_5 P_{O_2} \theta_{II}^2 - k_3 P_{CO} \theta_{II}) \quad (6-21)$$

$$\frac{d\theta_{II CO_2}}{dt} = \frac{1}{q_{CO_2}} (k_3 P_{CO} \theta_{II} - k_4 \theta_{II CO_2}) \quad (6-22)$$

但し,  $\theta_{VII} = 1 - \theta_{II} - \theta_{II CO_2}$

ここで  $CO_2$  は linear form で吸着しているとし,  $q_{CO_2} = 2.34 \times 10^{-4}$  mole/g とした。

今入口  $CO$  分圧を step 状に変化させた場合の応答を求めるとき, 初期条件は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} P_{CO}^o &= P_{CO}^{no}, P_{CO_2}^o = 0, P_{O_2}^o = P_{O_2}^{is} & \text{at } t=0 \\ P_{CO} &= P_{CO}^{is}, P_{CO_2} = P_{CO_2}^{ic}, P_{O_2}^o = P_{O_2}^{is} & \text{at } t=0 \\ \theta_{II} &= \theta_{II}^{is}, \theta_{II CO_2} = \theta_{II CO_2}^{is} & \text{at } t=0 \end{aligned} \right\} \quad (6-23)$$

(6-23) 式中の  $P_{CO}^{is}$ ,  $P_{O_2}^{is}$  は実験データとして与えることが出来る,  $\theta_{II}^{is}$  は次に示すように  $P_{CO}^{is}$ ,  $P_{O_2}^{is}$  の関数として表わることが出来る。

初期定常状態では  $d\theta_{II}/dt = 0$  なので (6-21) 式は次のようになる。

$$2 k_5 P_{O_2}^{is} (1 - \theta_{II}^{is} - \theta_{II CO_2}^{is})^2 - k_3 P_{CO}^{is} \theta_{II}^{is} = 0 \quad (6-24)$$

ここで用いた実験条件を考慮すると先にも述べたように  $\theta_{II CO_2} \ll 1 - \theta_{II}$  である。したがって (6-24) 式は次のように簡単になる。

$$(\theta_{II}^{is})^2 - (2 + a') \theta_{II}^{is} + 1 = 0 \quad (6-25)$$

ここで

$$a' = k_3 P_{CO}^{is} / 2 k_5 P_{O_2}^{is}$$

(6-25) 式から  $\theta_{II}^{is}$  は容易に次のように求めることが出来る。

$$\theta_{II}^{is} = \frac{1}{2} (2 + a' - \sqrt{4a' + a'^2}) \quad (6-26)$$

同様にして  $P_{CO}^{is}$ ,  $\theta_{II CO_2}^{is}$  は (6-19), (6-22), (6-26) 式から次のように与えられる。

$$P_{CO}^{is} = \frac{S_{CRTL}}{L} (k_1 P_{CO}^{is} \theta_I^{is} + k_5 \theta_{II CO_2}^{is}) \quad (6-27)$$

$$\theta_{II CO_2}^{is} = \frac{k_3}{2 k_4} P_{CO}^{is} (2 + a' - \sqrt{4a' + a'^2}) \quad (6-28)$$

ここで  $\theta_I^{is} = 1$  である

以上の結果から,  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  が既知なので非線形微分方程式 (6-18) ~ (6-22) 式を, 初期条件として (6-23), (6-26) ~ (6-28) 式を用いて数値的に解けば任意の応答曲線を simulate 出来る。こうして得られた計算結果を実験結果とともに Fig. 6-21 に示した。Fig. 6-21 から分かるように計算曲線は実験曲線にほぼ良い一致を示した。この両者の一致はこれまで述べてき

た反応機構及び実験で決定した速度定数が妥当なものであることを示している。

先にも述べたように Fig. 6-21 における  $\text{CO}-\text{CO}_2$  応答は、応答初期の速い応答とひき続きおこる緩慢な over-shoot 型の応答との二つから構成されているが、前者の速い応答は反応経路 I で生成した  $\text{CO}_2$  の応答に対応し、後者の緩慢な over-shoot 型応答は反応経路 II で生成した  $\text{CO}_2$  の応答に対応している。ここで反応経路 II では  $k_3 \sim k_5$  の値の比較から分るように酸素の吸着が最も遅く、表面反応と  $\text{CO}_2$  の脱離速度は同程度に反応の抵抗になっている。この結果を用いると Fig. 6-21 の緩慢な over-shoot の応答がうまく説明出来る。即ち、入口  $\text{CO}$  濃度を増加したとき  $\text{CO}_2$  の脱離が充分速くないので気相  $\text{CO}$  と  $\text{O} \cdot \text{S}_{\text{II}}$  との反応で生成した  $\text{CO}_2$  はゆっくり最大値に達するが、 $\text{O} \cdot \text{S}_{\text{II}}$  の再生速度が遅いためその量の減少によって次第に低下する。入口  $\text{CO}$  濃度を減少させたときにはその逆のことが言える。

#### 6-4-3. 本実験の要旨及び結論.

反応混合ガスで充分処理した部分還元表面での  $\text{CO}$  酸化反応機構を詳細に検討した。

反応は性質の異なった二つの表面酸素種  $\text{O} \cdot \text{S}_{\text{I}}$  及び  $\text{O} \cdot \text{S}_{\text{II}}$  と  $\text{CO}$  との反応、即ち異なった二つの反応経路から構成されていて、一つは気相  $\text{CO}$  と  $\text{O} \cdot \text{S}_{\text{I}}$  との反応(反応経路 I)であり、一つは気相  $\text{CO}$  とその再生速度の遅い酸素種  $\text{O} \cdot \text{S}_{\text{II}}$  との反応(反応経路 II)である。得られた応答曲線の図上解析から、経路 I, II それぞれの素過程の速度定数すべてが決定出来た。それ



ら経路I,IIにおける $k$ の値の比較から、前者では気相COと $O_2$ との反応が律速であり、後者では酸素の吸着が最も遅く次に表面反応及び $CO_2$ の脱離が遅く3つの素過程が共に抵抗になっていることが示された。この $k$ を用いてCO濃度ジャンプによるCO- $CO_2$ 応答曲線をsimulateした結果、計算曲線は実験曲線にほぼ良い一致を示しここで提出した反応機構が妥当なものであることが示された。

## References

- 6-1) Weller, S.W., and Voltz, S.E., Adv.Catal., 9, 215(1957)
- 6-2) Beran, D.J.M., Shelton, J.P., and Anderson, J.S., J.Chem. Soc., 1729(1948)
- 6-3) Hauffe, K., and Block, J., Z.Physik.Chem., 198, 232(1951)
- 6-4) Chapman, P.R., Griffith, R.H., and Marsh, J.D.F., Proc.Roy. Soc., A224, 419(1954)
- 6-5) Burwell, R.L., Haller, G.L., Taylor, K.C., and Read, J.F., Adv.Catal., 20, 1(1969)
- 6-6) Winter, E.R.S., Adv.Catal., 10, 196(1958)
- 6-7) Weller, S.W., and Voltz, S.E., J.Am.Chem.Soc., 76, 2783(1971)
- 6-8) McIver, D.S., and Tobin, H.H., J.Phys.Chem., 64, 451(1960)
- 6-9) Shchekochikhin, Yu.M., Panov, G.I., and Akulich, N.A., Kinetika i Kataliz, 9, 1315(1968)
- 6-10) Zecchina, A., Coluccia, S., Cerruti, L., and Borello, E., J.Phys.Chem., 75, 2783(1971)
- 6-11) Uchijima, T., Takahashi, M., and Yoneda, Y., Bull.Chem.Soc. Japan, 40, 2767(1972)
- 6-12) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 21, 48(1971)
- 6-13) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 27, 100(1972)
- 6-14) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 36, 74(1975)
- 6-15) Dawden, D.A., and Garner, W.E., J.Chem.Soc., 893(1939)
- 6-16) Zecchina, A., Coluccia, S., Guglielminotti, E., and Ghiotti, G., and Borello, E., J.Phys.Chem., 75, 2774, 2790(1971)
- 6-17) Davydov, A.A., Shchekochikhin, Yu.M., and Keier, N.P., Kinetika i Kataliz, 10, 134(1969)
- 6-18) Winter, E.R.S., J.Chem.Soc., 2726(1955)

- 6-19) Tarama,K., Teranishi,S., and Hattori,K., Kogyo Kagaku  
Zasshi, 63, 714(1960)
- 6-20) Matsushita,S., and Nakata,T., J.Chem.Phys., 36, 665(1962)
- 6-21) Courtois,M., and Teichner,S.T., J.Catal., 1, 121(1962)

## 第7章 銀触媒によるエチレン酸化反応

### 7-1. 従来の研究と本実験の目的

Ag上での $C_2H_4$ 酸化反応は1931年 Lefort<sup>7-1)</sup>がフランスの特許に発表して以来40年以上多くの研究者の興味の対象となってきた。それはこの触媒以外の固体触媒では $C_2H_4O$ は生成しないという特異な性質を持っている点にあった。したがって反応機構に関しても多種多様なものが提出されているが7-2), その詳細な反応機構に関してはまだ一致した結論は得られていない。その主なものをTable 1に挙げた。Table 1から分るように $C_2H_4O$ の生成機構に関しては気相 $C_2H_4$ と吸着酸素と反応する点では一致しているが、 $CO_2$ 生成機構に関しては例えば Twigg<sup>7-3)</sup>は $CO_2$ 生成の反応中間体として $CH_3CHO$ 及び $CH_2O$ を考へ Orzechowsky, McCormack<sup>7-4)</sup>は $CH_3CHO$ を考へた。しかし Margolis<sup>7-2)</sup>は、アルデヒドの吸着が $CO_2$ の生成速度を促進しないことから $CO_2$ 生成の中間体はアルデヒドではないとし、Table 7-1に示したような charged complexを考へた。このような結論の不一致は、 $CO_2$ 生成の反応中間体を直接的に検出出来なかった点にあると思われる。

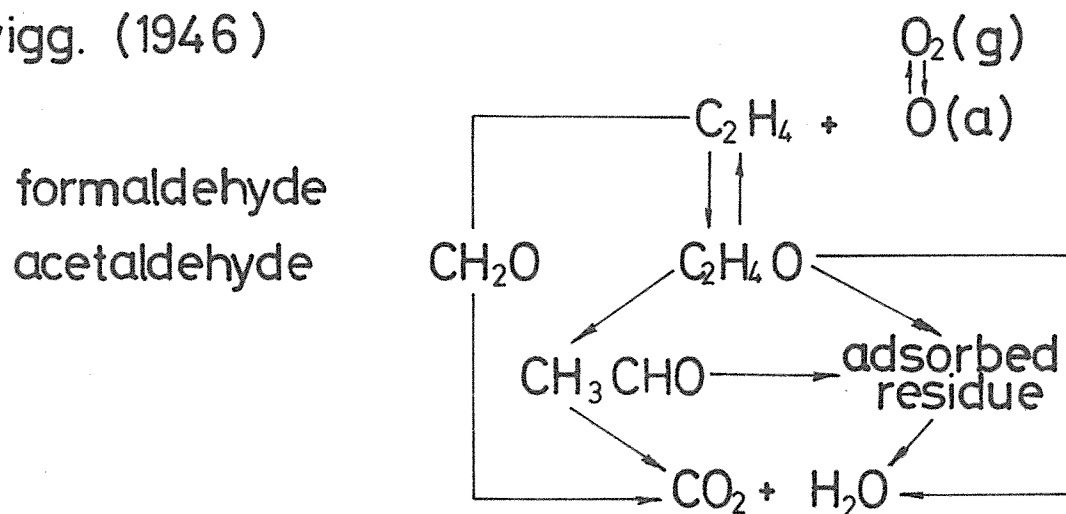
この章では過渡応答法を適用することによって $C_2H_4O$ の生成機構及び $CO_2$ 生成の反応中間体の存在とその構成原子比及び性質について明らかにすることを目的としている。

Table.7-1.

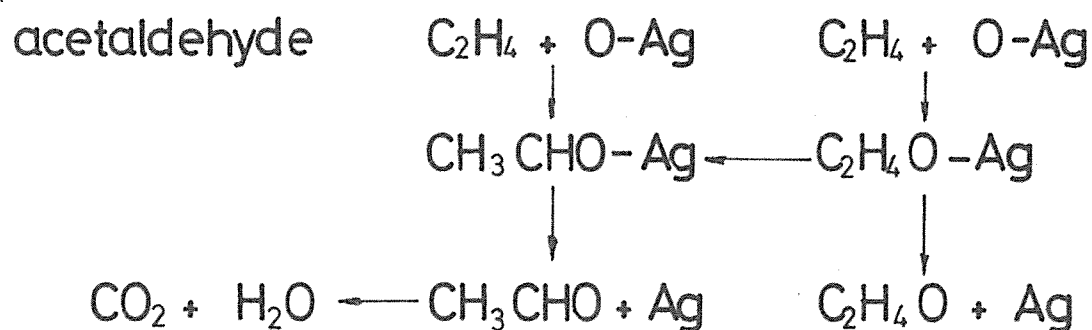
# Reaction Mechanism of Ethylene Oxidation Over Silver Catalyst

—Intermediate in formation of carbon dioxide and water—

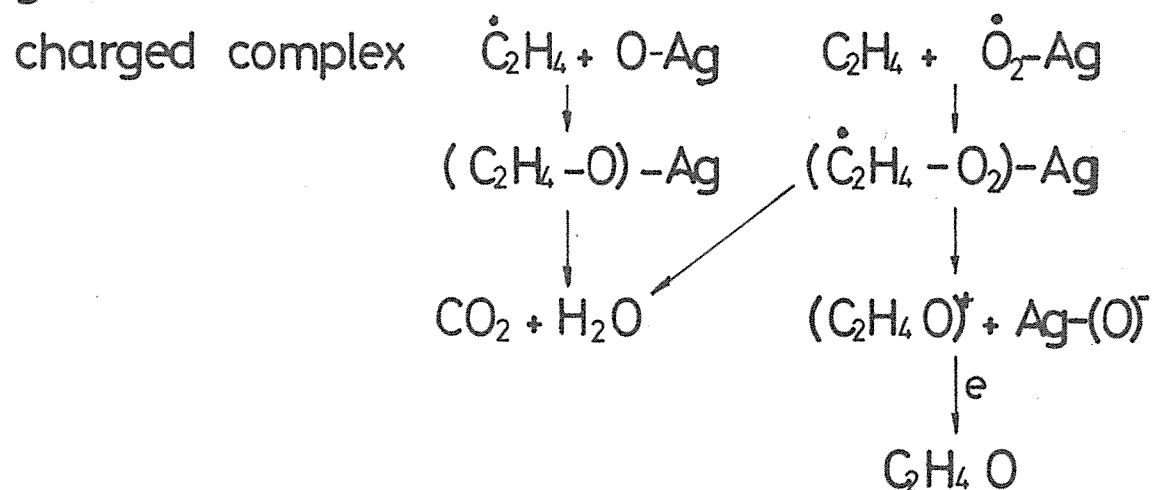
(1) Twigg. (1946)



(2) Orzechowski and McCormak (1954)



(3) Margolis (1957)



## 7-2. 実験方法

用いた触媒の調整は Kamo<sup>24)</sup>により開発された調整法に従い次のように行なった。硝酸銀から調整した  $\text{Ag}_2\text{O}$  に助触媒として  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を 0.498 wt% 添加したものを特級エタノールでペースト状にし、これを  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20~42 mesh) に 12~14 mesh にふるおで被覆した後室温空气中で1日放置しエタノールを蒸発させた。これを反応管に充填し水素で  $50^\circ\text{C}$ , 24時間むぎ、続いて  $100^\circ\text{C}$ , 24時間還元した。こうして出来た触媒の構成は  $20.6\text{g-Ag}(1.1\text{g-K}_2\text{SO}_4)/41.5\text{g-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  であり、BET 表面積は  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  であった。触媒の定常活性は  $\text{C}_2\text{H}_4$  (5%) -  $\text{D}_2$  (20%) -  $\text{N}_2$  (75%) 混合ガス流中で  $91^\circ\text{C}$  48 時間処理することにより得た。

$\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$  は市販のものを dry ice-methanol trap を通して除湿して用い、 $\text{C}_2\text{H}_4$  (99.5%) 及び  $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}$  は市販のものをそのまま用いた。反応器は内径 1.0 cm, 長さ 110 cm の Pyrex glass 管で、これに 248.6 g の触媒を充填したものをを用いた。これを油浴に浸すことにより  $80\sim 120^\circ\text{C}$  の反応温度に対して  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  の精度で制御出来た。

全ガス流速は常に  $160(\pm 2)\text{ml}/\text{min}$  であった。内部拡散抵抗は触媒粒径を 12~14 mesh 及び 14~24 mesh に変えて定常反応速度データを求め差異のないことから無視出来ることを確かめた。更に外部拡散抵抗は第2章に示したように、 $W/F$  は一定にして全ガス流量  $F$  を変えて反応速度を求めたとき、それに差のないことから無視出来ることを確かめた。ガス組成の変化は希釈ガスとして  $\text{He}$  を用いることにより行なった。用いた反応装置の漏れは非吸着性ガスである  $\text{He-N}_2$  混合ガスを用いた組成の異なるものの間の過渡応答から調べた結果、1秒以

下で、反応の遅れに比べ無視出来ることを確かめた。 $C_2H_4$ の全転化率は常に7%以下で微分反応器の条件を満足した。

反応ガスの分析はガスクロマトグラフで行ないた。検出剤として  $O_2$  の分析はモレキュラシーブ 5A,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_4O$ ,  $H_2O$  は Porapak R,  $CO_2$  の分析は porapak S を用いた。

### 7-3. 実験結果及び考察

#### (1) $C_2H_4O$ の生成機構

反応の定常状態下にある触媒層へ入口  $C_2H_4$  をカットし種類の異なる2つのガス流, 即ち  $O_2$  (20%) - He 混合ガス流又は, 純 He ガス流を導入し、前者については  $C_2H_4$  (dec., 0) -  $C_2H_4$ ,  $C_2H_4$  (dec., 0) -  $C_2H_4O$  の応答を、及び後者については  $C_2H_4$  (dec., 0),  $O_2$  (dec., 0) -  $C_2H_4$ ,  $C_2H_4$  (dec., 0),  $O_2$  (dec., 0) -  $C_2H_4O$  応答を同時に追跡しそれぞれ Fig. 7-1 に示した。Fig. 7-1 から分るように  $C_2H_4$  の脱離は約 60 分間にわたり観測され反応中に  $C_2H_4$  が触媒表面に吸着していることを示した。尚このとき、あらかじめ入口から  $C_2H_4O$  を導入したとき  $C_2H_4$  が生成されたいことから、 $C_2H_4O$  から  $C_2H_4$  への反応は無いことを確かめた。一方出口  $C_2H_4O$  の応答は3分で素速くゼロに反応した。Fig. 7-1 のそれぞれの応答曲線の図上積分から脱離  $C_2H_4O$  及び  $C_2H_4$  量を求めた結果、前者は後者の  $1/200$  以下で無視出来る程度であった。したがって吸着  $C_2H_4$  が充分触媒表面に存在するにもかかわらず気相  $C_2H_4$  を除くと  $C_2H_4O$  の生成が素速くゼロに反応することは、吸着  $C_2H_4$  が酸素と反応して  $C_2H_4O$  を生成するのではなく、気相  $C_2H_4$

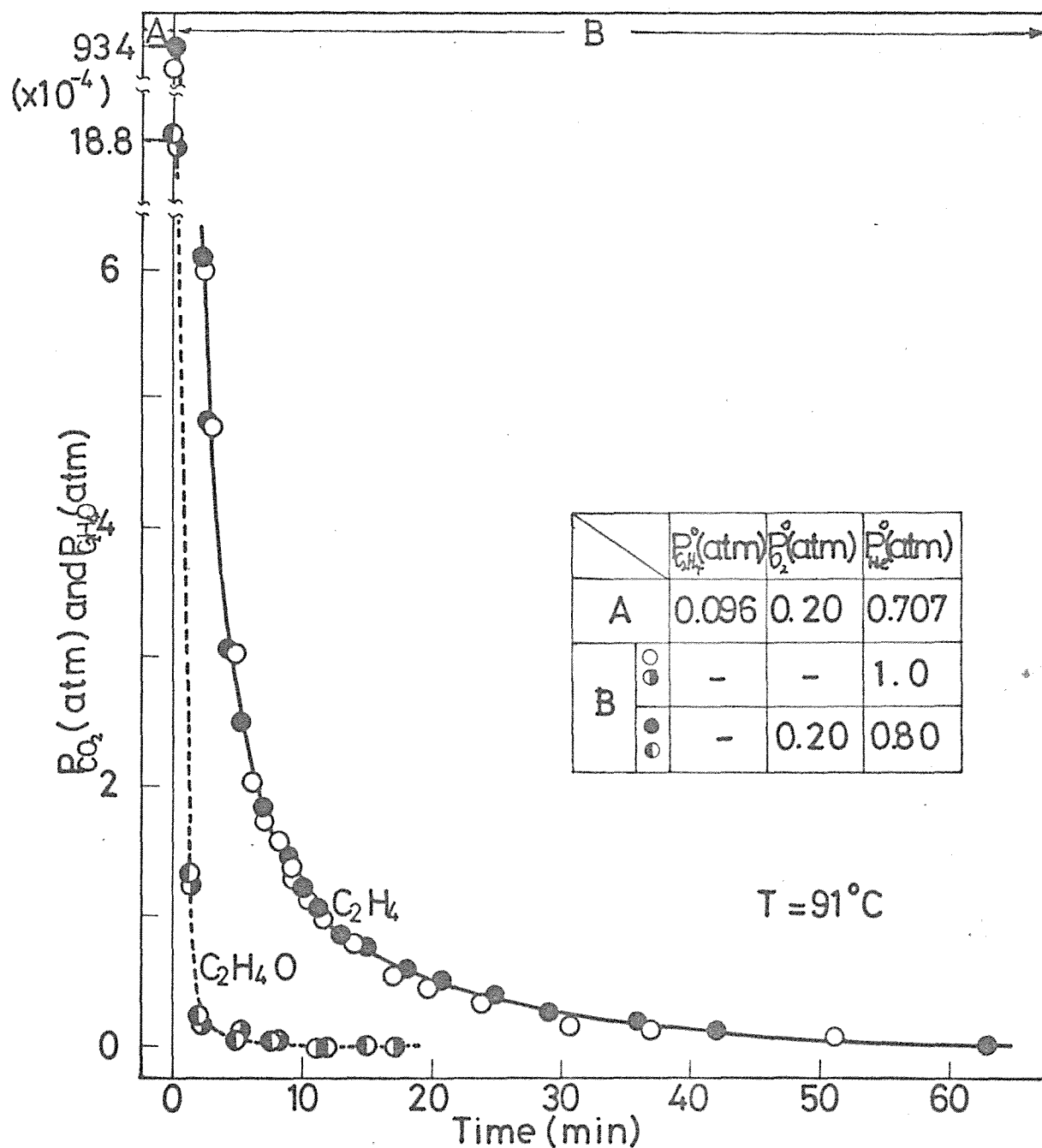


Fig.7-1.  $C_2H_4(\text{dec.},0)-C_2H_4$  and  $C_2H_4O$  response .



が直接吸着酸素と反応する Rideal-Eley 機構で  $C_2H_4O$  を生成し生成した  $C_2H_4O$  は素早く脱離することを示唆している。

更に注目すべきことは Fig. 7-1 に示した純 He 中の  $C_2H_4(dec, O)$ - $C_2H_4$  及び  $C_2H_4(dec, O)$ - $C_2H_4O$  応答は  $O_2(20\%)$ -He 混合ガス流中のそれと同一応答曲線に一致したことである。この結果は吸着  $C_2H_4$  は気相  $O_2$  と反応して  $C_2H_4O$  又は  $CO_2$  を生成しなげなことを示しており上で述べた結論を支持する。

$O_2(20\%)$ -He 混合ガス流中で充分酸化した表面へ反応混合ガス流を導入し  $C_2H_4(inc, O)$ - $C_2H_4O$  及び  $C_2H_4(inc, O)$ - $CO_2$  応答を追跡し、結果を Fig. 7-2 に示した。Fig. 7-2 から分るように、両応答とも over-shoot 型の応答を示したが、 $C_2H_4(inc, O)$ - $C_2H_4O$  応答は応答初期に瞬時に最大値に達するが、 $C_2H_4(inc, O)$ - $CO_2$  応答は短い誘導期を経て最大値に達した。この誘導期の存在はオムズ部オムズ章で述べたように吸着種の関与する素過程の数が多いこと、ここでは  $CO_2$  生成の経路においてその反応中間体の関与する素過程の数が多いことを示している。一方、先に述べたように  $C_2H_4O$  は気相  $C_2H_4$  と吸着酸素との反応によって生成されると考えると、 $C_2H_4(inc, O)$ - $C_2H_4O$  応答初期の  $C_2H_4O$  の最大値は酸素で充分酸化された即ち吸着酸素量最大における表面での  $C_2H_4O$  の生成速度に大略一致する。このして求めた  $C_2H_4O$  の初期生成速度を導入  $C_2H_4$  濃度を変えて求め、両者を plot すると Fig. 7-3 のような良い直線関係が得られた。このとき導入  $O_2$  濃度を変えても又酸化表面作成時の  $O_2$  濃度を変えても同じ直線上に一致した。この結果から  $C_2H_4O$  の初期生成速度は次のように表わすことが出来る。

$$r_{C_2H_4O}^{max} = k_{C_2H_4O}^{max} P_{C_2H_4}^0 \quad (7-1)$$

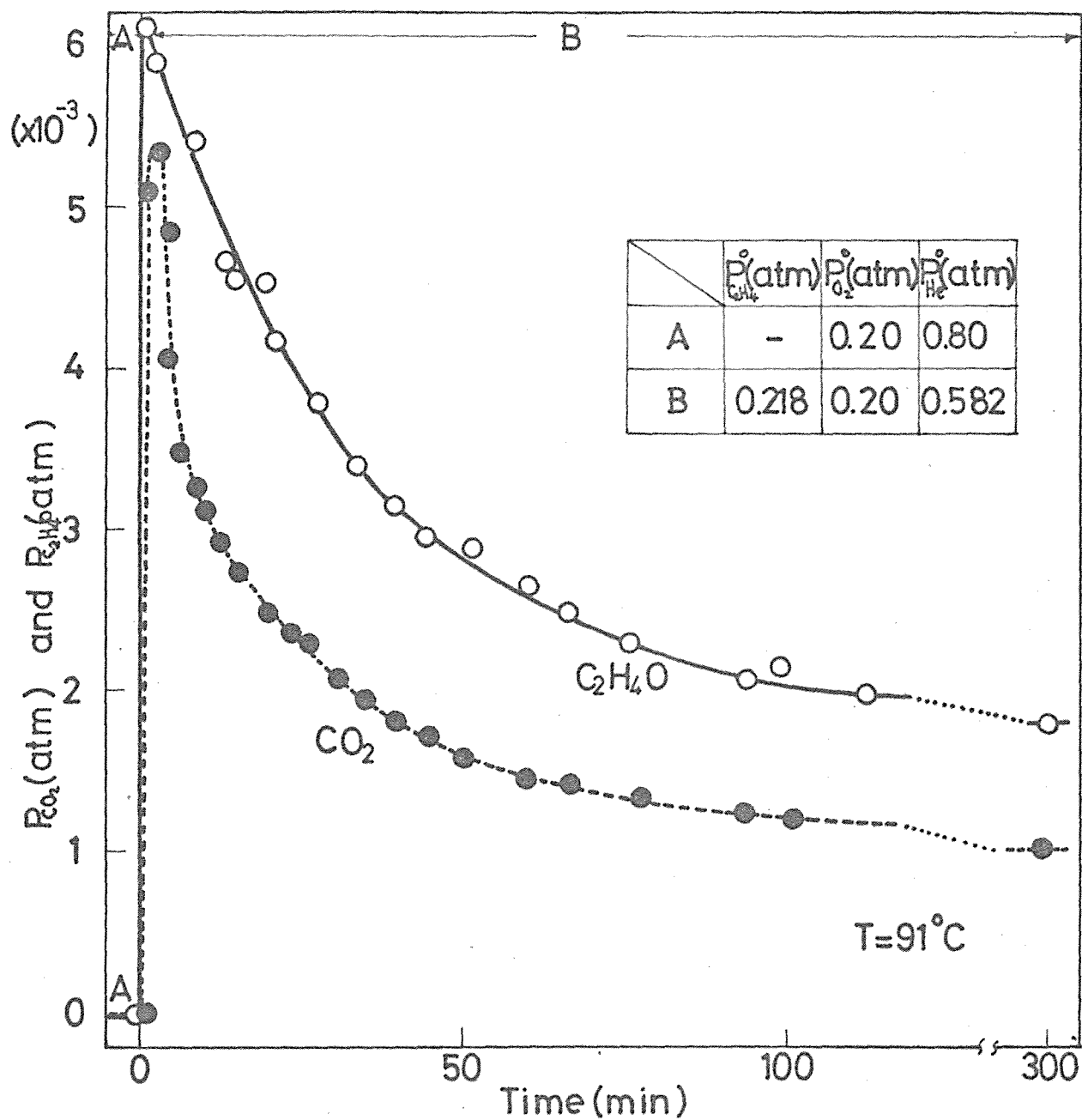


Fig.7-2.  $C_2H_4$  (inc., 0) -  $C_2H_4O$  and  $CO_2$  response ..

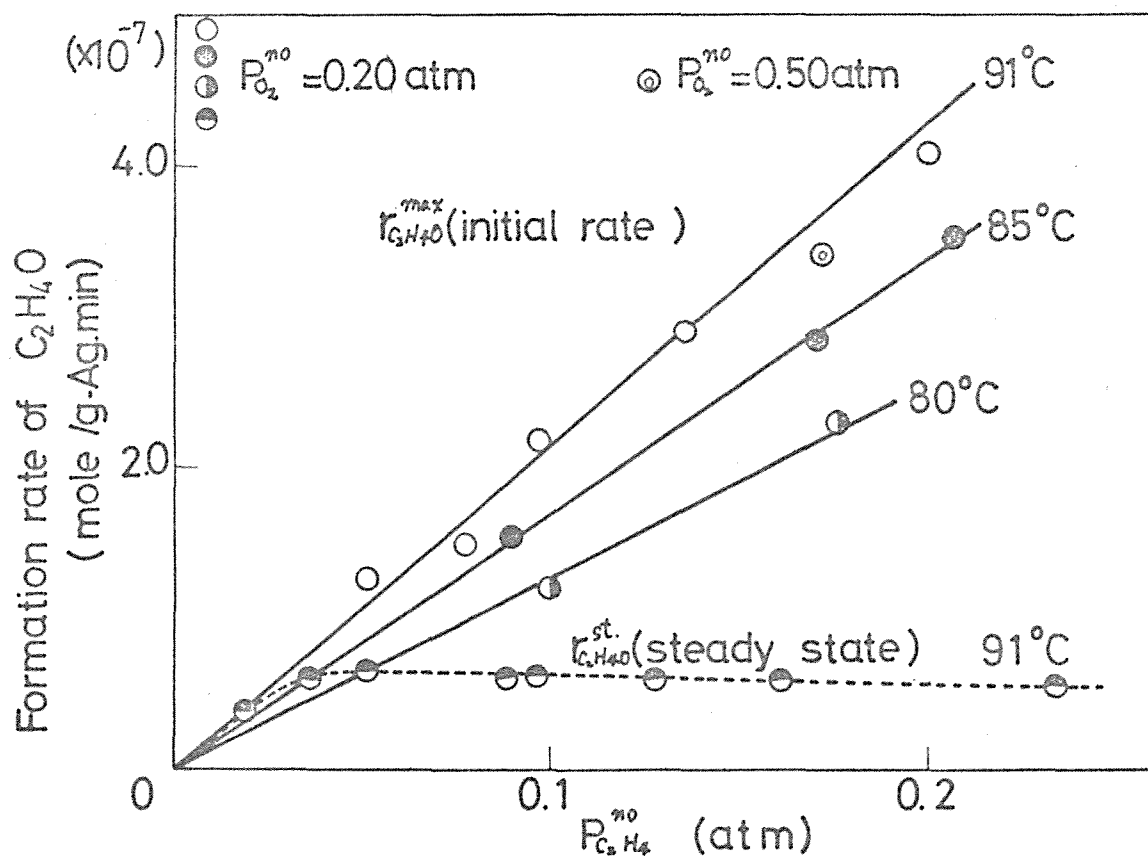


Fig.7-3. Formation rate of  $C_2H_4O$  as a function of  $P_{C_2H_4}^{no}$ .

ここで  $k_{C_2H_4O}^{max}$  は吸着酸素量最大時における  $C_2H_4O$  の生成速度定数である。

反応温度を変えて  $k_{C_2H_4O}^{max}$  を求め Arrhenius plot をすると Fig. 7-4 に示したように良い直線関係が得られた。直線の勾配から活性化エネルギー  $14 (\pm 0.2) \text{ Kcal/mole}$  と求まった。ここで Twigg<sup>73)</sup> は  $C_2H_4O$  の生成の活性化エネルギーを  $16 \pm 4 \text{ Kcal/mole}$  Kano, Ayame<sup>76)</sup> は  $3.9 \text{ Kcal/mole}$ , Kobayashi ら<sup>77)</sup> は  $14.1 \text{ Kcal/mole}$  と求めている。

## (2) $CO_2$ の吸着挙動

まず酸化表面における  $CO_2$  の吸着を調べるため、酸素で充分酸化した表面を純 He 気流中に保った後、流れを任意の濃度の  $CO_2$  を含んだ  $CO_2$ -He 混合ガス流に切り換え  $CO_2(\text{inc.})$ - $CO_2$  応答を追跡した。引き続き導入  $CO_2$  をカットして  $CO_2(\text{dec.})$ - $CO_2$  応答を追跡し、結果の一例を Fig. 7-5 に示した。 $CO_2(\text{inc.})$ - $CO_2$  及び  $CO_2(\text{dec.})$ - $CO_2$  応答曲線の図上積分から  $CO_2$  の吸着及び脱離量をそれぞれ求めた結果、両者ほぼ一致を示すことから  $CO_2$  は可逆吸着することが分った。しかし両応答曲線の形態は全く異なり  $CO_2(\text{dec.})$ - $CO_2$  応答は応答初期に急減し、5 分以後 2000 分以上にわたってゆっくりとした  $CO_2$  の脱離を示した。この結果は吸着  $CO_2$  の大部分が強く吸着していることを示している。この  $CO_2(\text{inc.})$ - $CO_2$  応答曲線の図上積分から求めた  $CO_2$  の吸着量を導入  $CO_2$  分圧に対して plot すると Fig. 7-6 曲線 I に示したような吸着等温線が求まった。曲線 I から分るように酸化表面における  $CO_2$  の吸着量は低気相  $CO_2$  分圧 ( $0.0005 \text{ atm}$  以下) のとき最もその増加割合が大きく、以後  $CO_2$  分圧

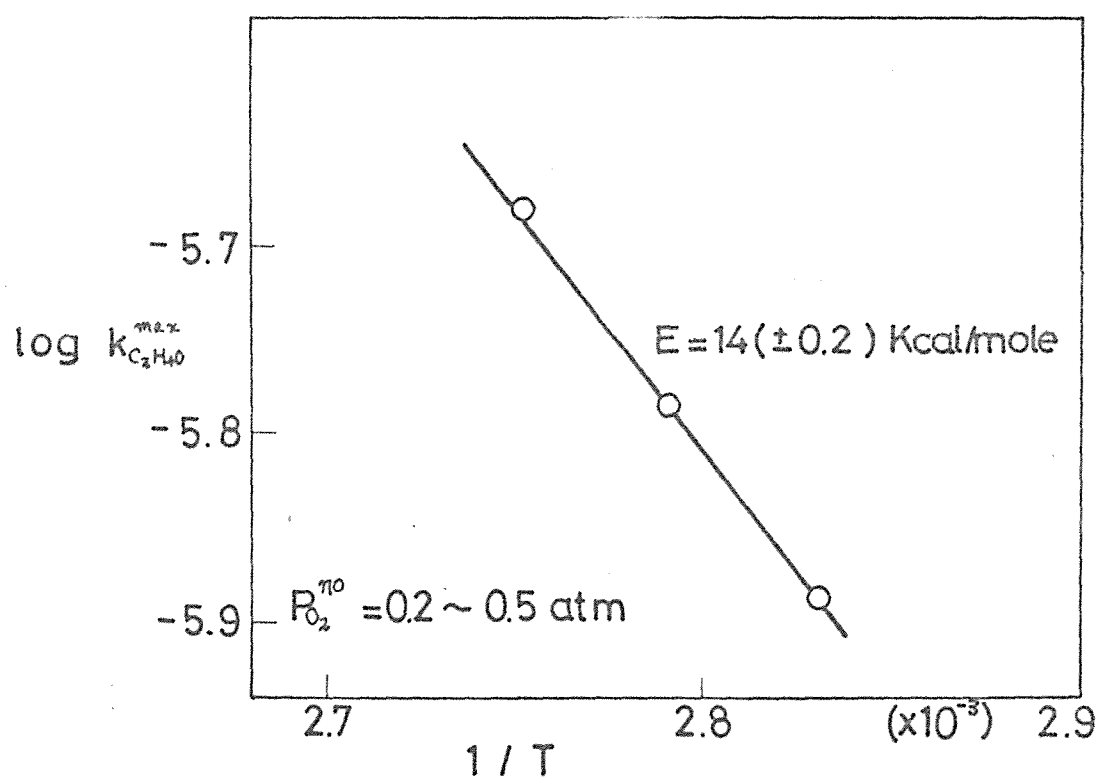


Fig.7-4. Arrhenius plot for  $k_{C_2H_4O}^{max}$ .

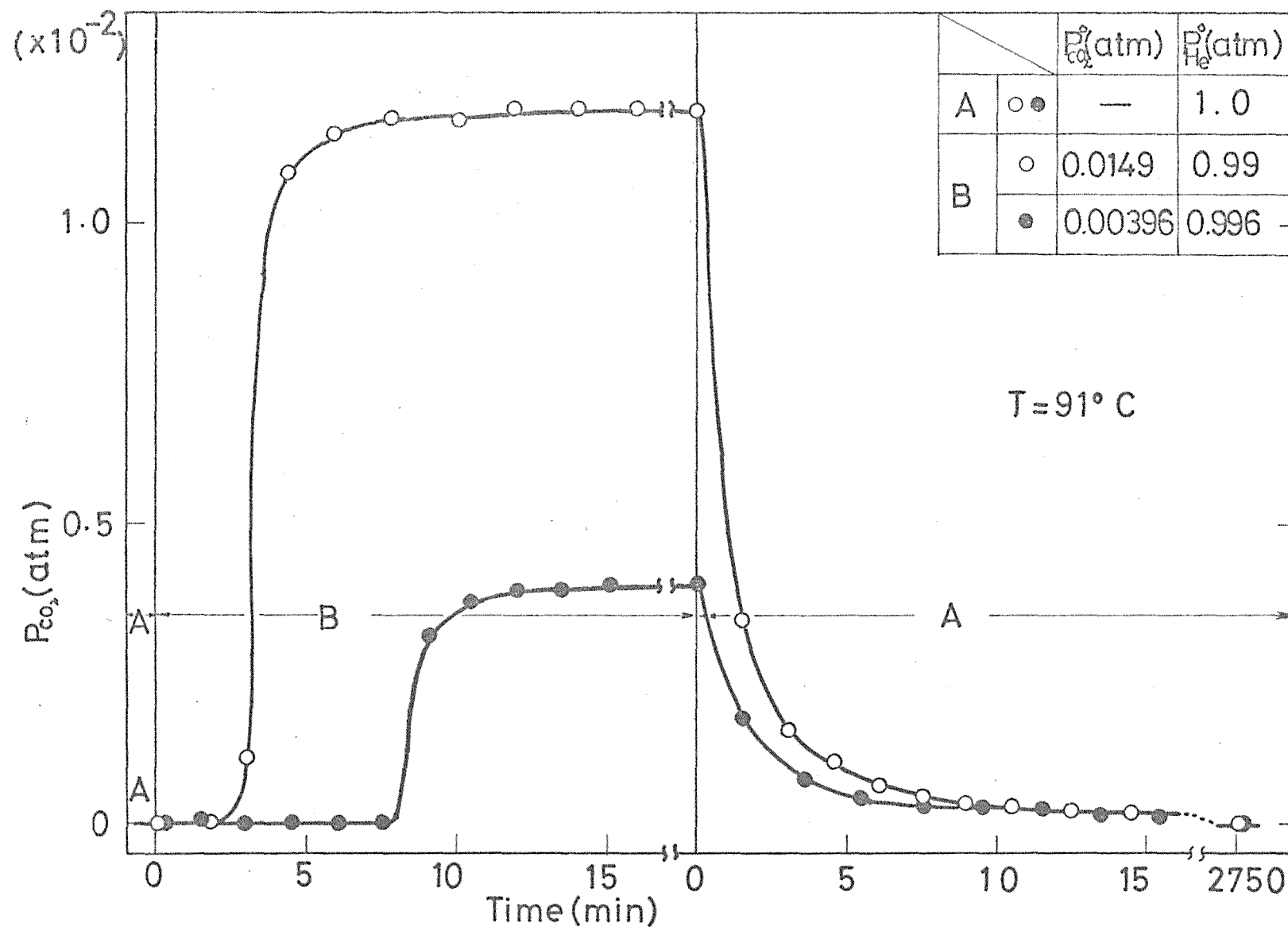


Fig.7-5 CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> response in He.

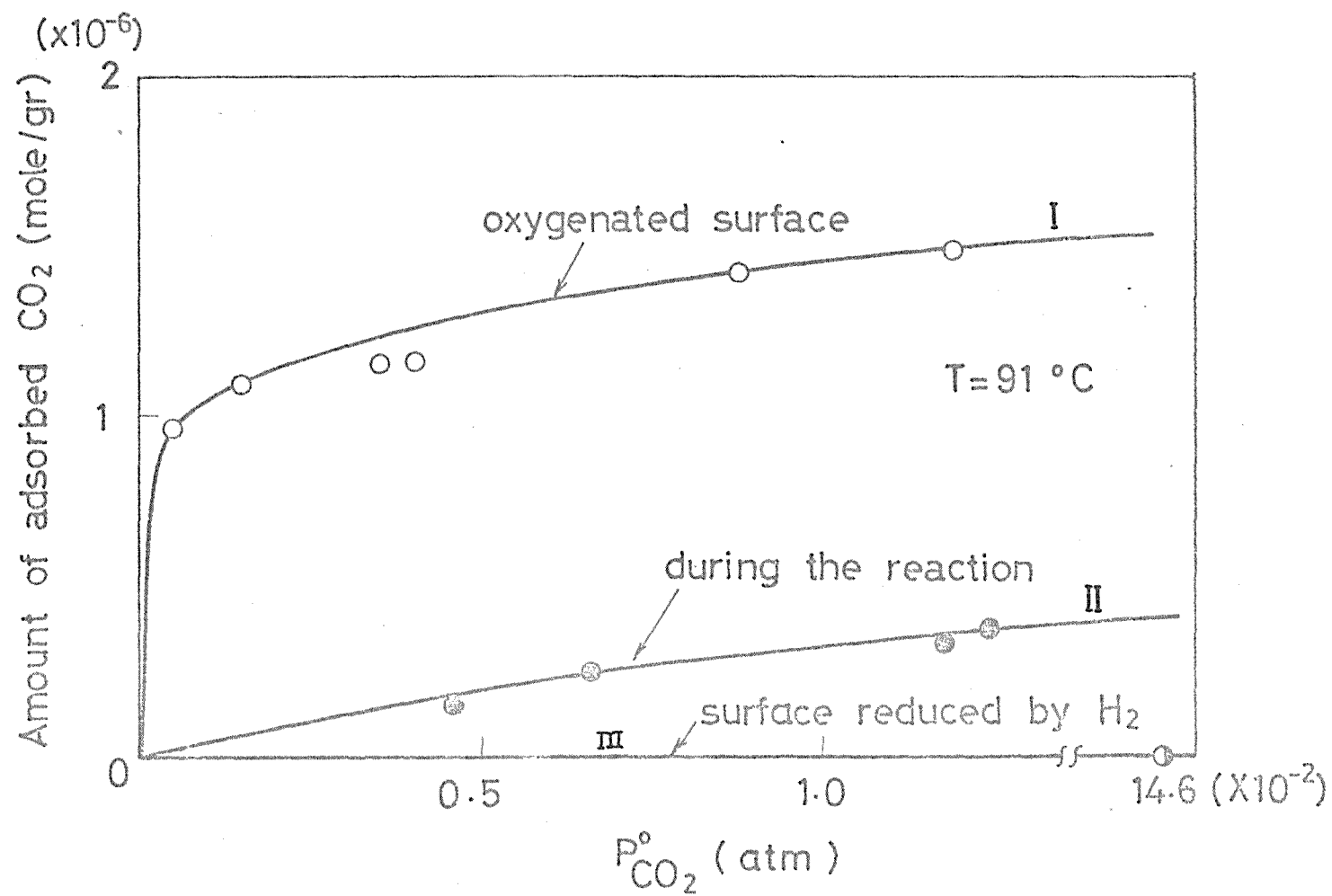


Fig7-6: Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> on the various surfaces.

の増加とともに少しづつ増加した。これは先にも述べたように吸着  $\text{CO}_2$  の大部分を 強吸着  $\text{CO}_2$  が占めていることに起因している。

次に還元表面における  $\text{CO}_2$  の吸着を調べるため、 $\text{H}_2(91^\circ\text{C})$  で24時間還元した表面を  $\text{He}$  気流中に保ち入口から  $\text{CO}_2$  を導入して  $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$  応答を追跡し30分後再びその導入をカットし  $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答を追跡した。結果を Fig.7-7 に示した。よりに得られた応答曲線は Fig.7-5 に示した酸化表面のそれとは全く異なった瞬時応答を示した。これは  $\text{CO}_2$  は還元表面即ち  $\text{Ag}$  上には吸着しないことを強く示している。したがって  $\text{CO}_2$  は吸着酸素上にものみ吸着すると結論した。

一般に単独ガスの吸着挙動は反応ガスが共存する時の挙動と異なることが知られている<sup>7,8)</sup> ので、実際の反応ガス中の  $\text{CO}_2$  の吸着量を求めるには、その同じ条件で  $\text{CO}_2$  の吸着実験を行なう必要がある。しかし  $\text{CO}_2$  の導入によって反応速度が変化するためその手法は使用出来ない。そこでここでは次のような実験操作によって反応中の  $\text{CO}_2$  の吸着量を近似値として求めた。即ち反応の定常状態下にある触媒層へ導入反応ガス流を純  $\text{He}$  ガス流へ切り換え  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答を追跡し  $\text{CO}_2$  の脱離が充分小さくなった80分経過後、導入純  $\text{He}$  ガス流を濃度の異なる  $\text{CO}_2$  を含んだ  $\text{CO}_2 - \text{He}$  混合ガス流に切り換え  $\text{CO}_2(\text{inc.}, 0) - \text{CO}_2$  応答を追跡した。引き続き導入  $\text{CO}_2$  をカットして純  $\text{He}$  ガス流に切り換え  $\text{CO}_2(\text{dec.}, 0) - \text{CO}_2$  応答を追跡した。こうして得られた両応答曲線の図上積分から求めた  $\text{CO}_2$  の吸着量を、導入  $\text{CO}_2$  分圧に対して plot すると Fig.7-6 曲線 II のようになる。曲線 I, II の比較から分るように酸化表面の  $\text{CO}_2$  の吸着量に比べ反応下の表面のそれは約 1/5 であった。これは、反



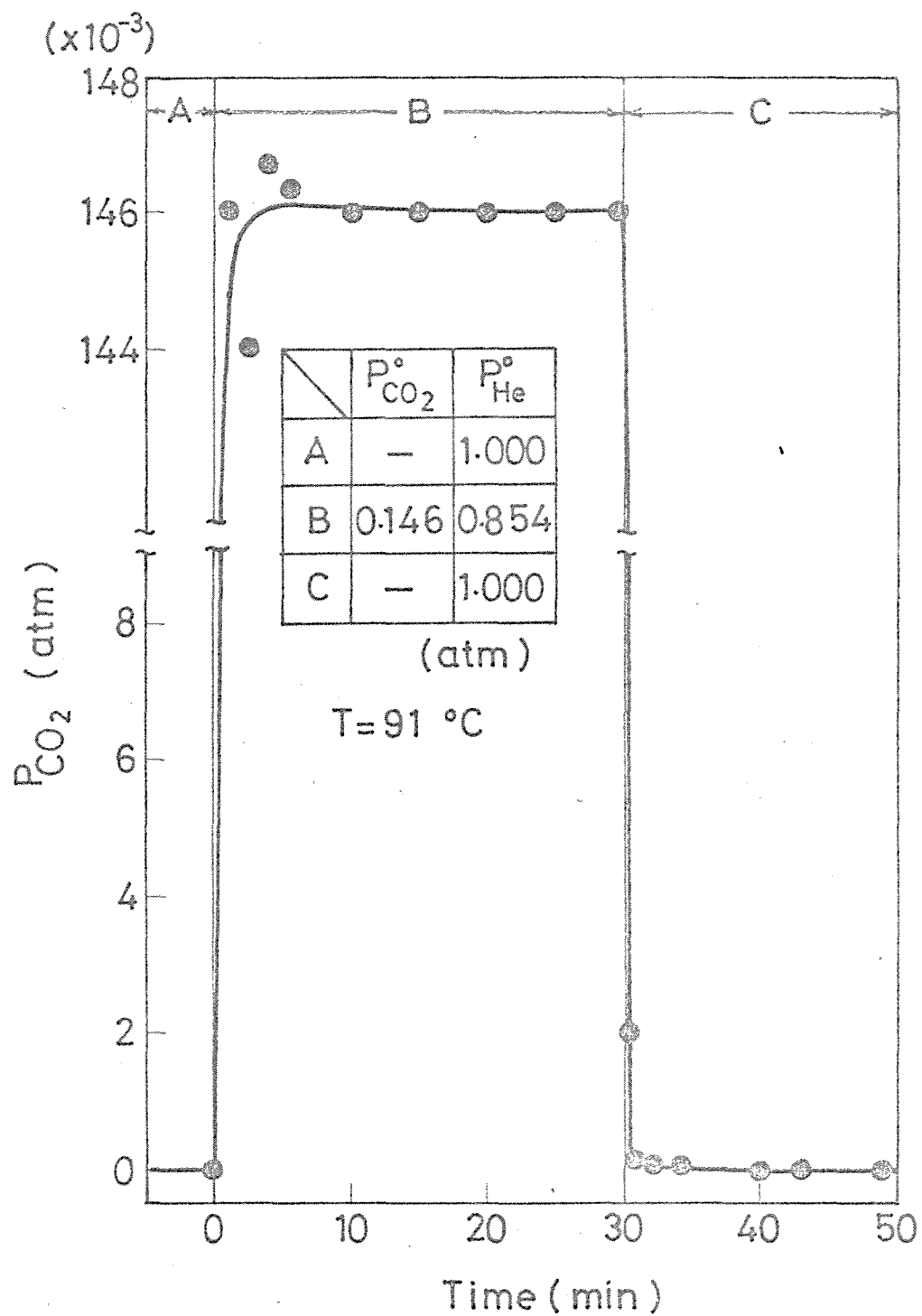


Fig.7-7. CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> response on the reduced surface.

応下の表面の一部が還元状態にあること及び後で述べる  $\text{CO}_2$  生成の吸着中間体  $\text{I}_n$  で被覆されていて  $\text{CO}_2$  の吸着 site である吸着酸素が少なくなっていることによると考えられる。

### (3) $\text{CO}_2$ 生成の吸着中間体の存在とその構成原子比

反応が定常状態になった後、導入ガスを  $\text{O}_2(20\%)$ -He 混合ガス流又は純ガス流に切り換えそれぞれの場合の  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{dec.}, 0)$ - $\text{CO}_2$  応答を追跡した。結果を Fig. 7-8 に示した。Fig. 7-8 から分るように両応答は全く異なった挙動を示した。即ち気相に  $\text{O}_2$  が存在する  $\text{O}_2(20\%)$ -He 混合ガス流中の  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{dec.}, 0)$ - $\text{CO}_2$  応答は約 80 分でゼロに応答したが、純 He ガス流中のそれは約 1000 分要した。1000 分経過後純ガス流を  $\text{O}_2(20\%)$ -He 混合ガス流に切り換えた時の  $\text{O}_2(\text{inc.}, 0)$ - $\text{CO}_2$  応答は新たに  $\text{CO}_2$  の脱離を示さなかったが、185 分経過後のその応答は Fig. 7-9 に示すように著しい量の新たに  $\text{CO}_2$  の脱離を示し、それは最大値を通り 260 分後にゼロに応答した。尚このとき  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  以外のものの脱離は全く認められなかった。

Fig. 7-8 及び Fig. 7-9 に示した三つの応答曲線のそれぞれの図上積分から求めた脱離  $\text{CO}_2$  量はほぼ等しく  $(2.1 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ mole/g-Ag}$  であった。これら三者の良一致は、反応の定常状態で触媒表面に生成吸着していた  $\text{CO}_2$  生成の中間体(以後  $\text{I}_n$  と呼ぶことにする)が、気相に  $\text{O}_2$  が存在するときにはそれと反応して(このとき気相  $\text{O}_2$  と反応するか吸着酸素と反応するかは後で議論ある)速く燃焼脱離するが、気相に  $\text{O}_2$  が存在しないときは表面酸素と反応してゆっくりと  $\text{CO}_2$  として燃焼脱離してくることを示している。

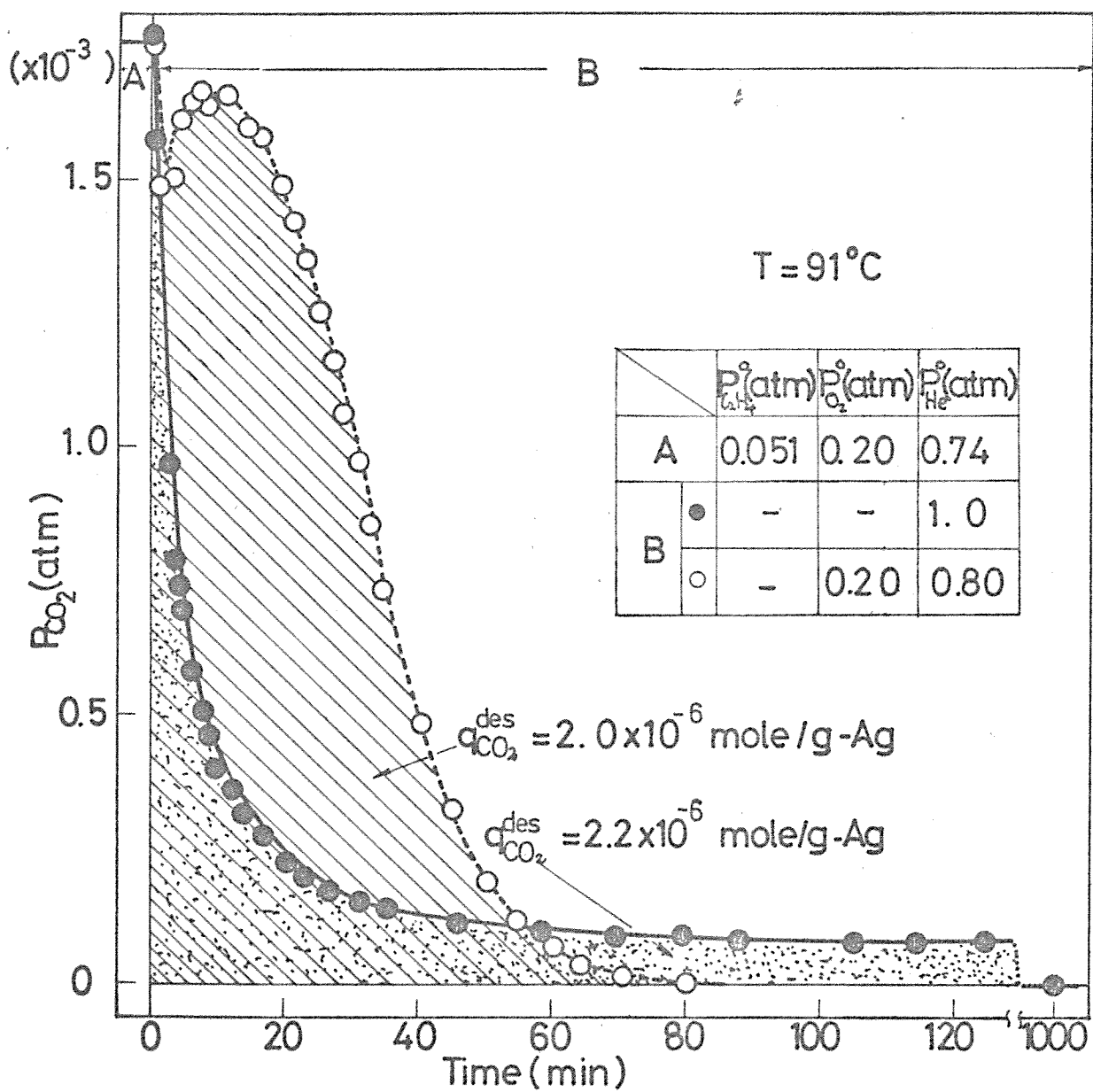


Fig.7-8.  $\text{C}_2\text{H}_4$  (dec., 0)- $\text{CO}_2$  response in pure He and in  $\text{O}_2$ -He mixture.

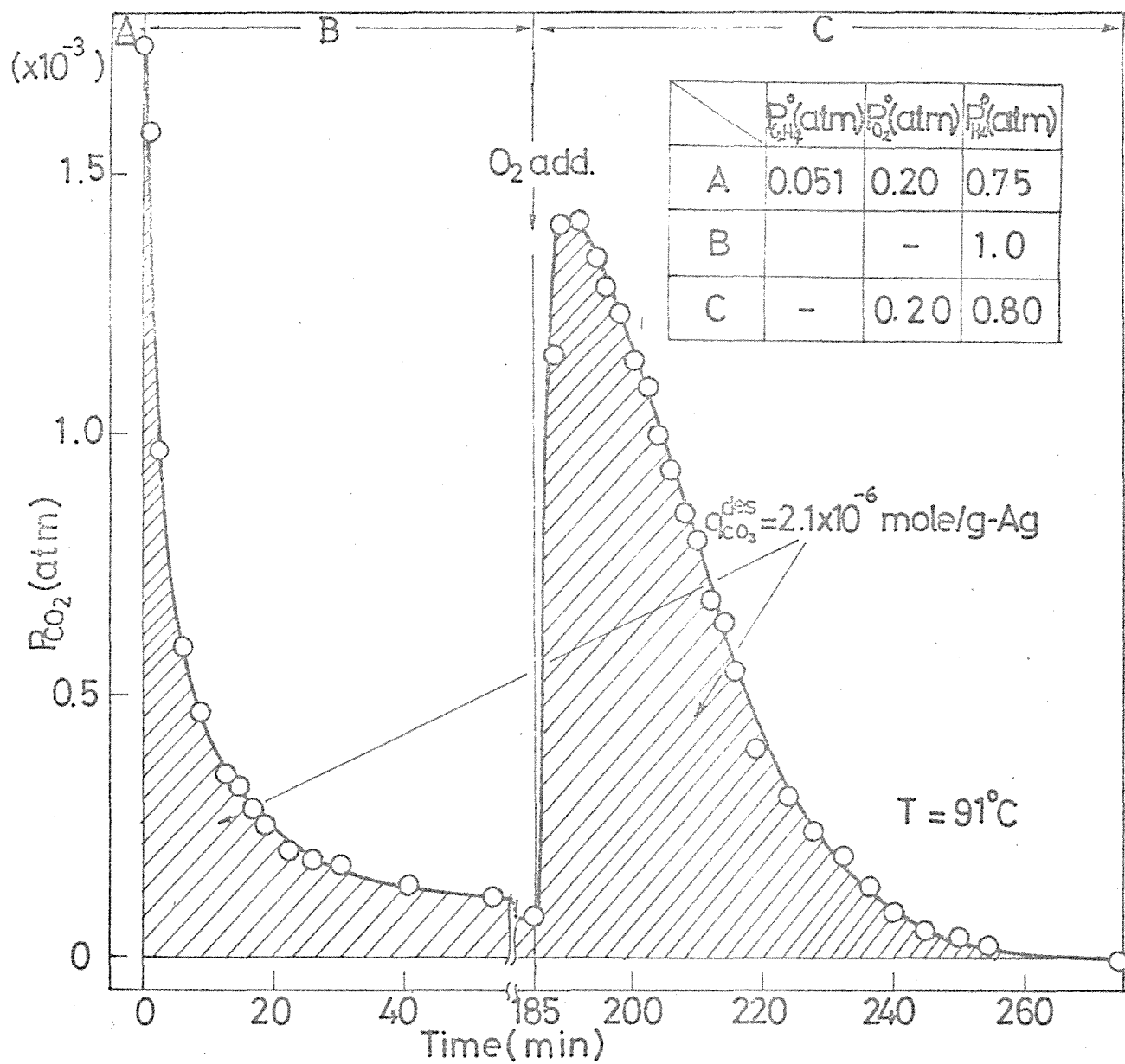


Fig.7-9. Desorption response of  $\text{CO}_2$  due to the successive step change such as A-gas  $\rightarrow$  pure He  $\rightarrow$   $\text{O}_2$ -He mixture.

上で求めた脱離 $\text{CO}_2$ 量の中には反応中に $\text{CO}_2$ として吸着していたものも含んでいるので $\text{I}_m$ の構成原子比を決定するためには、触媒表面に $\text{I}_m$ だけを吸着させそれを燃焼脱離させなければならぬ。そのためには次の4つの実験を順次行なえば良い。

- i) 触媒を反応の定常状態に保ち表面に $\text{I}_m$ を生成吸着させる (Run 1(A))
- ii)  $\text{I}_m$ が表面酸素と反応して燃焼脱離しないように $\text{I}_m$ の周りの表面酸素を $\text{C}_2\text{H}_4$ で $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 及び $\text{CO}_2$ の生成が認められなくなるまで還元し除く。(Run 2(B))
- iii) Run 2の操作で表面に吸着していた $\text{C}_2\text{H}_4$ を除くために純 $\text{He}$ ガス流を導入し $\text{C}_2\text{H}_4$ を脱離させる。(Run 3(C))
- iv) Run 3で脱離 $\text{C}_2\text{H}_4$ が認められなくなった後 $\text{O}_2(20\%)$ - $\text{He}$ 混合ガスを導入し $\text{I}_m$ を燃焼脱離させ $\text{O}_2(\text{inc}, 0) - \text{CO}_2$ 及び $\text{O}_2(\text{inc}, 0) - \text{H}_2\text{O}$ 応答を同時に追跡する。(Run 4(D))

これらの4つの一連の実験結果をFig. 7-10に示した。Run 4の $\text{O}_2(\text{inc}, 0) - \text{CO}_2$ 及び $\text{O}_2(\text{inc}, 0) - \text{H}_2\text{O}$ 応答曲線の図上積分から求めた脱離 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ 量はそれぞれ

$$q_{\text{CO}_2} = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mole/g-Ag}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ mole/g-Ag}$$

と求まった。両者ほぼ良い一致を示すことから、 $\text{I}_m$ の構成原子比を次のように決定した。

$$\text{C} : \text{H} = 1 : 2$$

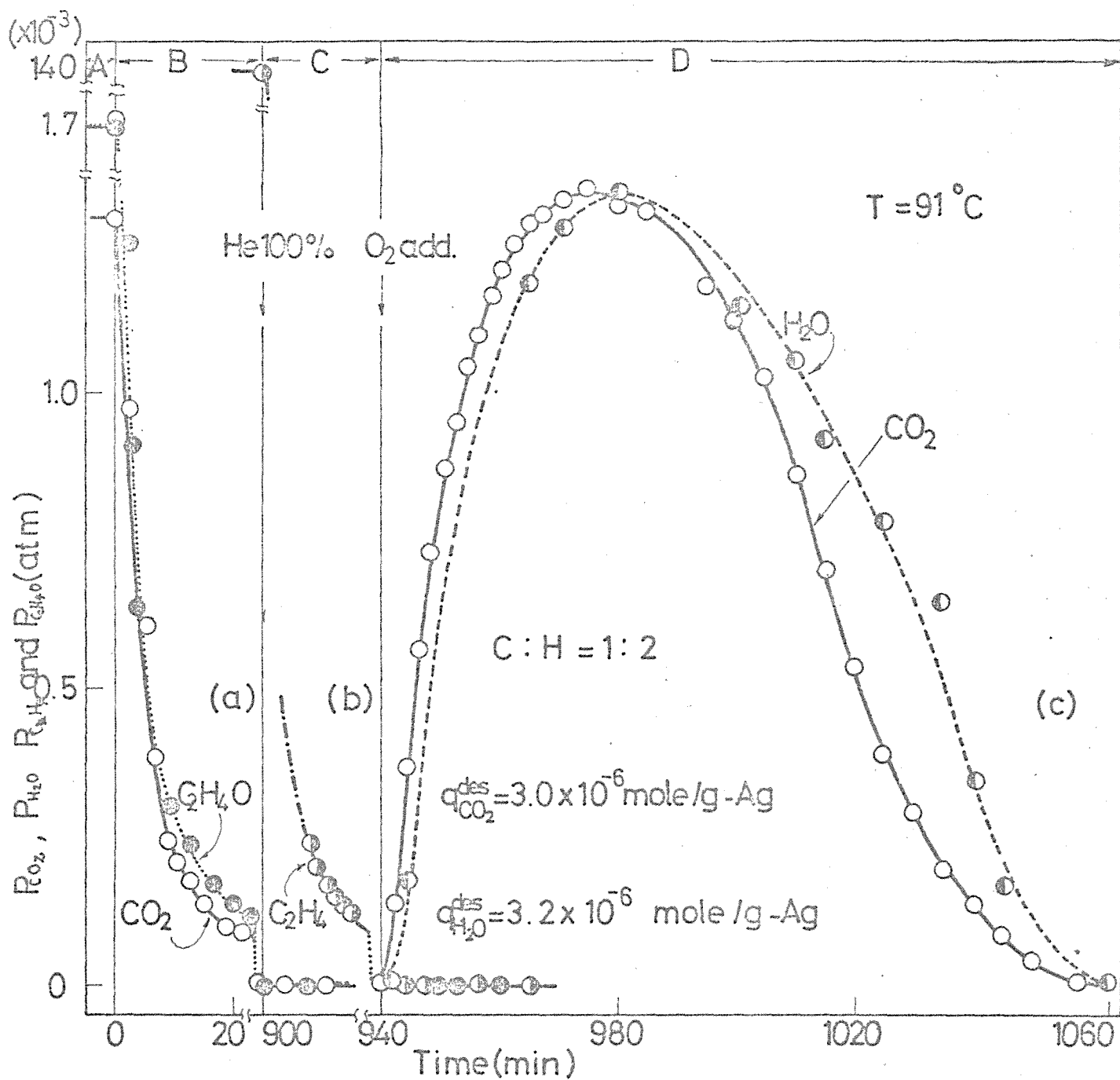


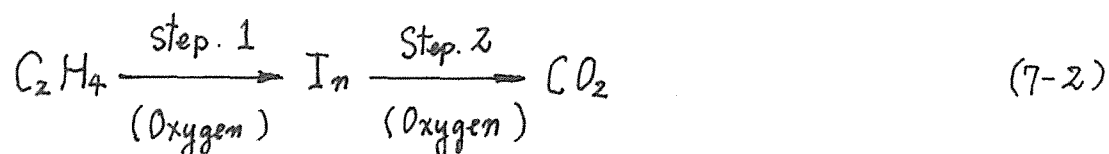
Fig.7-10. Combustion of the intermediate.

	$P_{\text{C}_2\text{H}_4}^\circ(\text{atm})$	$P_{\text{O}_2}^\circ(\text{atm})$	$P_{\text{H}_2}^\circ(\text{atm})$
A(run1)	0.145	0.20	0.655
B(run2)	0.140	-	0.86
C(run3)	-	-	1.0
D(run4)	-	0.20	0.80

Fig.7-10 Run 4 の  $O_2(\text{inc}, D)$ - $CO_2$  応答曲線と  $O_2(\text{inc}, D)$ - $H_2O$  応答曲線とがほぼ同じ形態を示し、それぞれの脱離の時間的ずれが小さいことから、燃焼の途中においても上の C:H の原子比は保たれていると考えられる。このような表面吸着種に関して Ayame 等<sup>79)</sup> は fresh 触媒の活性低下の原因となる表面残留物を見出しているが、これは反応温度程度の温度では気相酸素の導入によって簡単に燃焼しないほとんど不可逆吸着している吸着種であるので、著者の見出したものの吸脱着が可逆的な  $I_n$  とは全く別のものと言える。

#### (4) $CO_2$ の生成機構

これまで述べてきた考察から  $CO_2$  生成の反応機構は次のように考えることが出来る。



まずはじめに、Step 2 に対する酸素の挙動について調べる。反応の定常状態下にある触媒層へ濃度の異なる酸素を含んだ  $O_2$ -He 混合ガス流を導入しそれぞれについて  $C_2H_4(\text{dec}, D)$ - $CO_2$  応答を追跡し結果を Fig.7-11 に示した。得られた応答曲線の図上積分から求めた値は、先にも述べたように反応中に  $CO_2(a)$  として吸着しているものと、 $I_n$  の燃焼により生成脱離してきた  $CO_2$  の和に相当する。しかし反応中に  $CO_2(a)$  として吸着していた量は、反応で生成した気相  $CO_2$  分圧に対して吸着平衡を仮定し Fig.7-6 曲線 II から求めると全脱離量の 5% 以下

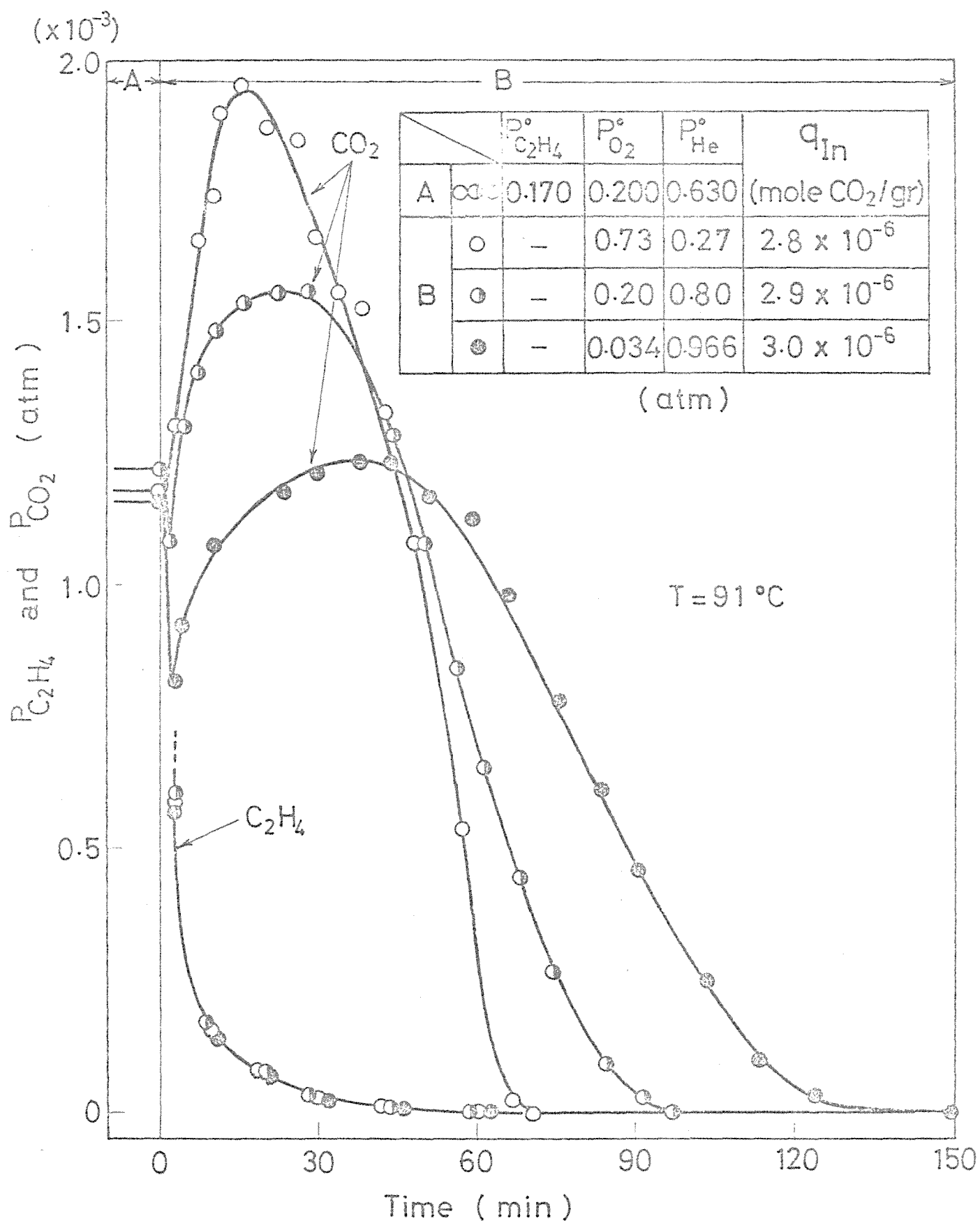


Fig7-11. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(dec,0) - CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> response.



で小さい。このとき反応で生成した  $\text{CO}_2$  の脱離が遅ければ、その吸着平衡が仮定出来ないが、反応の定常状態において  $\text{O}_2$  分圧を一定にして  $\text{C}_2\text{H}_4$  濃度ジャンプを行なったときの  $\text{C}_2\text{H}_4$  (inc.)  $\text{CO}_2$  応答が瞬時に最大値に達する overshoot 型の応答を示したことから(もし  $\text{CO}_2$  の脱離が遅ければゆっくり立ち上る山型の応答となる)その脱離は速いと考えられる。したがって Fig.7.11 の図上積分による  $\text{CO}_2$  の脱離量は大部分  $\text{I}_m$  の燃焼によるものとして良い。こうして求めた脱離  $\text{CO}_2$  量は図中に示すように導入  $\text{O}_2$  分圧には無関係に一定値を示すが、応答曲線の形態は全く異なり、 $\text{O}_2$  分圧の高い程速くゼロに応答した。これは  $\text{I}_m$  の燃焼速度が  $\text{O}_2$  分圧が高いほど速くなることを示している。

Fig.7.7 に示したように  $\text{CO}_2$  は Ag 上ではなく吸着酸素上のみ吸着することが分っているので、この性質を利用すると  $\text{I}_m$  が気相  $\text{O}_2$  と反応するのか吸着酸素と反応するのか知ることが出来る。即ち、もし  $\text{I}_m$  が吸着酸素と反応して燃焼するのであれば、融媒を反応の定常状態に保ち表面に  $\text{I}_m$  を生成吸着させた後、気相  $\text{C}_2\text{H}_4$  を除くと同時に高濃度の  $\text{CO}_2$  を導入して吸着酸素上すべてに  $\text{CO}_2$  を吸着させることにより、気相に  $\text{O}_2$  が存在しても  $\text{I}_m$  は燃焼してこないはずである。この実験結果は、Fig.7.12 Run 1 に示したように予想通り  $\text{I}_m$  の燃焼による大量の  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離は認められず少量の  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離が観測されただけであった。引き続き導入  $\text{CO}_2$  を除き  $\text{O}_2$  (20%) - He 混合ガスを導入したとき Fig.7.12 Run 2 に示したように吸着  $\text{CO}_2$  の脱離がおけると同時に明らかた  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離が観測され  $\text{I}_m$  が燃焼脱離してきたことを示した。以上の結果は、 $\text{I}_m$  は気相  $\text{O}_2$  と反応するのではなく、吸着酸素と反応すること及び  $\text{CO}_2$  の吸着によ

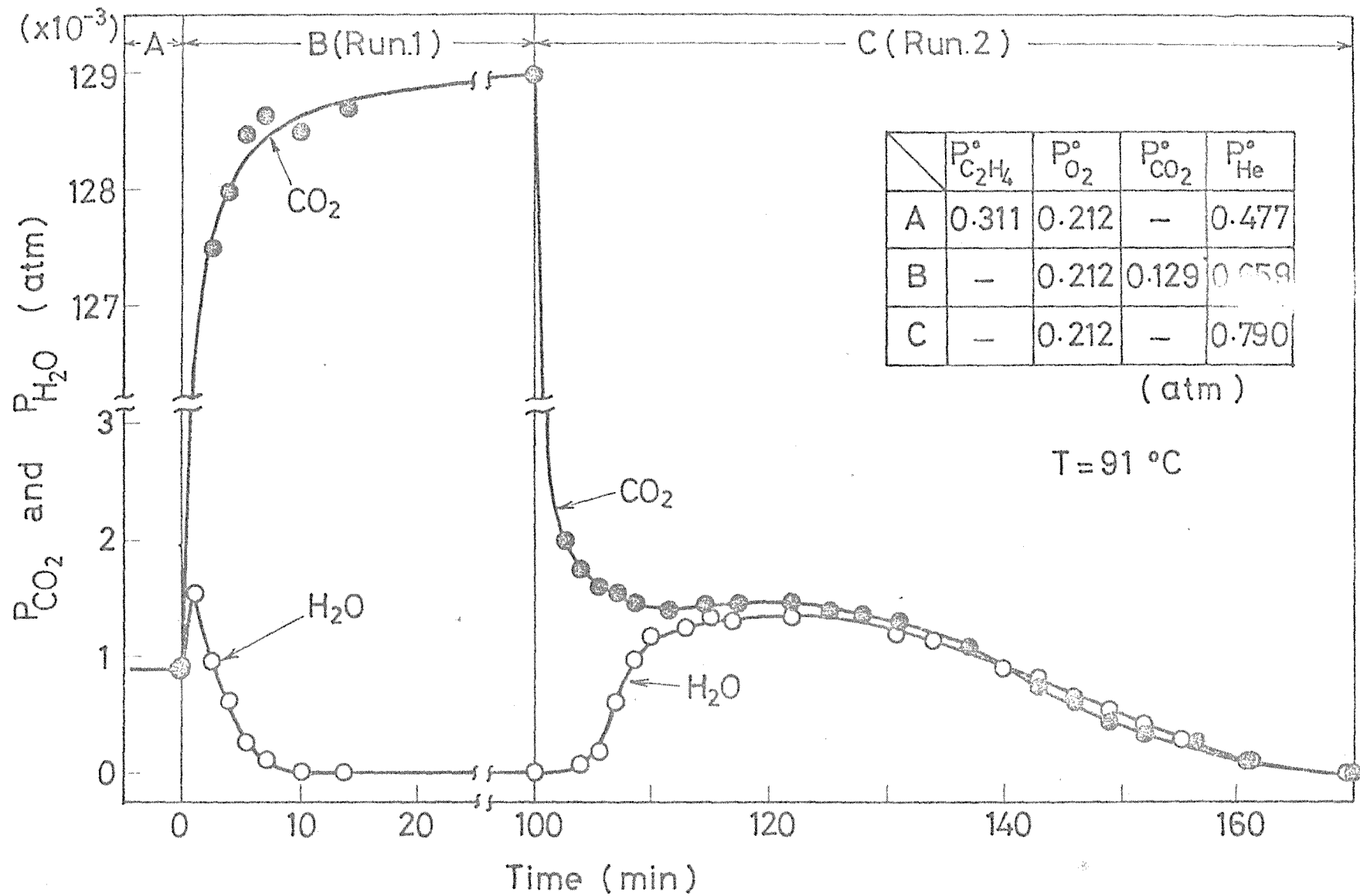


Fig.7-12. Test for combustion of In on the surface adsorbed by  $\text{CO}_2$ .

i)  $I_m$  の燃焼過程が阻害されることを強く示している。

次に Step 1 について考える。Step 1 の  $I_m$  の生成機構として考えられる反応として次の三つが挙げられる。

i) 吸着  $C_2H_4$  と気相  $O_2$  との反応

ii) 吸着酸素と気相  $C_2H_4$  との反応

iii) 吸着酸素と吸着  $C_2H_4$  との反応

はじめに(i)を調べるため Fig. 7-13 に示したような次の実験を行った。 $O_2(20\%)$ -He 混合ガス流中で充分酸化した表面へ高濃度の  $CO_2$  を含んだ  $CO_2(18\%)$ - $O_2$ -He 混合ガス流を導入し表面の吸着酸素上すべてに  $CO_2$  を吸着させた後  $CO_2$ ,  $O_2$  濃度は同じにして  $C_2H_4$  を導入し 120 分間保った。(Fig. 7-13 Run 1)。

この表面には吸着  $C_2H_4$  は存在することは引き続き  $C_2H_4(dec, 0)$ - $C_2H_4$  応答の  $C_2H_4$  脱離 (Run 2) から確かめてあるので、もし吸着  $C_2H_4$  と気相  $O_2$  との反応が進んでいけばこの 120 分の間に  $I_m$  が表面に生成しているはずである。しかし Fig. 7-13 Run 2 に示すように 120 分後導入ガス中の  $C_2H_4$ ,  $CO_2$  を除き  $O_2(20\%)$ -He 混合ガスを導入してもその  $I_m$  の燃焼による  $H_2O$  の脱離は全く認められなかった。したがってこの結果から(i)の可能性は除かれる。更に Fig. 7-1 の  $C_2H_4(dec, 0)$ - $C_2H_4$  応答が、純 He 中でもあるいは気相に  $O_2$  が存在し吸着酸素の供給が速い場合でも同じ応答曲線に一致することから吸着  $C_2H_4$  の反応性は、いさく(iii)の可能性も除かれる。したがって(ii)が最も妥当な反応である。

以上の結果から  $C_2H_4$  酸化の反応機構は次のように考えることが出来る。

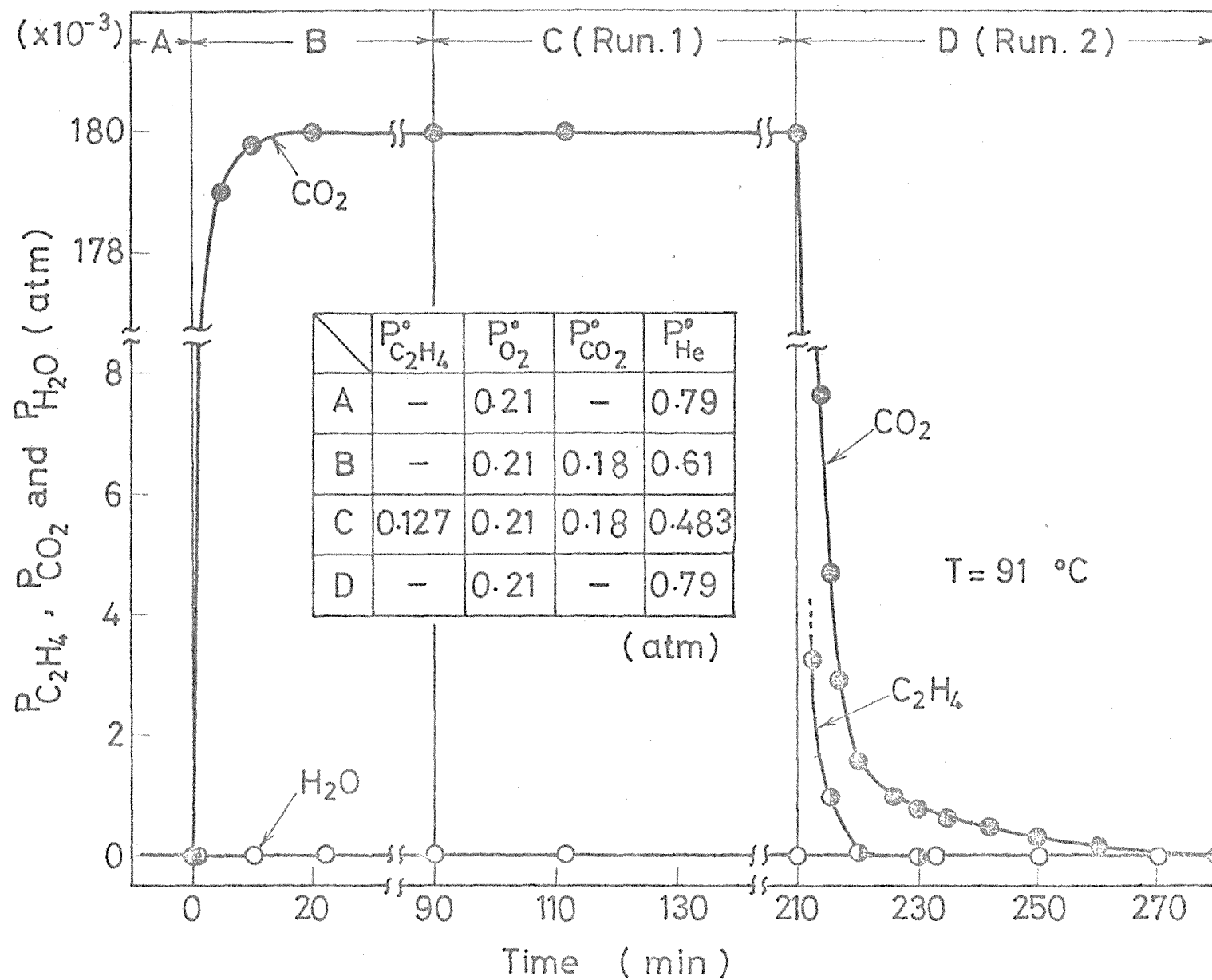
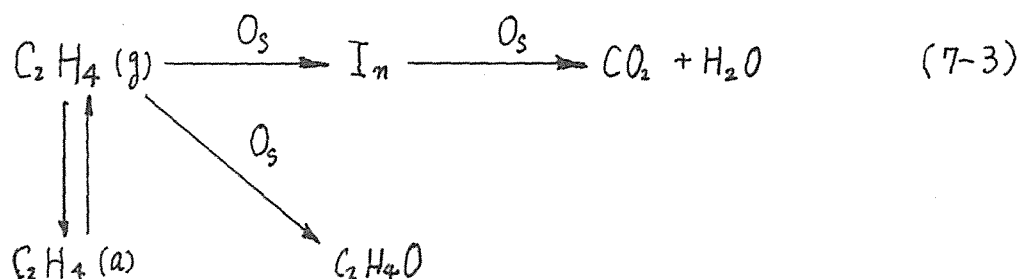


Fig.7-13. Test for formation of In on the surface adsorbed by  $CO_2$ .



ここで  $\text{O}_s$  は吸着酸素である。尚、上の機構において  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の二次酸化機構に関しては今後の研究課題である。

#### 7-4. 本実験の要旨と結論

銀上での  $\text{C}_2\text{H}_4$  酸化の反応機構を過渡応答法によって調べた。応答曲線の図上解析の結果から  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の生成反応は、気相  $\text{C}_2\text{H}_4$  が吸着酸素と直接反応する Rideal-Eley 機構で進行し生成した吸着  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  は非常に速く脱離することが分った。

一方  $\text{CO}_2$  生成反応は、反応の定常状態において  $\text{CO}_2$  生成の反応中間体  $\text{I}_n$  が存在し、それを経由して進行することが示唆された。この  $\text{I}_n$  は気相  $\text{C}_2\text{H}_4$  と吸着酸素との反応によって生成され、 $\text{I}_n$  は気相酸素ではなく吸着酸素と反応して  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  として燃焼脱離すること、更にその構成原子比は  $\text{C}:\text{H}=1:2$  であることを明らかにした。

## References

- 7-1) Lefort, T.E., France Patent, 729,952 (1931)
- 7-2) Morgolis, L.Ya., Adv.Catal., 14, 429 (1963)
- 7-3) Twigg, G.H., Proc.Roy.Soc., A188, 92 (1946)
- 7-4) Orzechowski, A., and McCormak, B.E., Can.J.Chem., 32, 388 (1954)
- 7-5) Kano, H., Doctor Thesis, Hokkaido Univ. (1960)
- 7-6) Kano, H., and Ayame, A., Bull.Japan Petrol.Inst., 15, (2) 142, 150 (1973)
- 7-7) Kobayashi, H., Arai, F., Kobayashi, M., Hoshikuma, T., and Mikami, J., Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 597 (1966)
- 7-8) Tamaru, K., Trans.Faraday Soc., 55, 824, 1191 (1959)
- 7-9) Ayame, A., Numabe, A., Harano, T., Imoto, T., and Kano, H., Shokubai, 14, 201 (1972)

## 第8章. 銀触媒によるプロピレン酸化反応

### 8-1. 従来の研究と本実験の目的

Ag触媒によるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化反応は、その中間生成物であるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Oへの選択率が非常に小さいためにその研究報告は極めて少ない<sup>8-1~8-3)</sup>。近年Vaabel, Kubakina, Kaliberdo<sup>8-4)</sup>は流通系で反応ガス中にO<sub>2</sub>を添加した場合としない場合の反応速度論の比較を簡単に行っている。その結果によれば、反応温度200~435°CにおいてCO<sub>2</sub>及びC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Oの生成速度はいずれのガス中においてもC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度に関してゼロ次、O<sub>2</sub>濃度に関して1次に依存する。Kano, Sugioka<sup>8-5)</sup>は酸化銀にNaClを添加した触媒を用いて反応温度280~320°Cにおいて流通系で得られた結果を計算機simulationによる速度解析を行ない簡単な速度式を求めている。しかしこれらの研究は詳細な基礎dataに基づいたものではない。

この章ではKano, Sugiokaが用いたと同じ触媒を用いて主としてC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Oの生成機構及び、CO<sub>2</sub>生成の反応中間体の存在とその構造について明らかにすることを目的としている。

### 8-2. 実験方法

用いた触媒はKano, Sugiokaが用いたものと同じである。硝酸銀から調製したAg<sub>2</sub>O粉末に助触媒としてNaCl及びNaHSO<sub>4</sub>を溶液状にして重量比がそれぞれ7.15:1:1.03になるように添加しペースト状にする。これを湯浴上で蒸発乾固させた後暗所に24時間放置する。このようにして出来た黒色微粉末はX線

解析の結果 Fig. 8-1 に示すように  $\text{Ag}_2\text{O}$  の他に  $\text{AgCl}$  の存在を認めた。この粉末を特級エタノールを用いて 20~42 mesh の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上に 12~14 mesh にふるまで被覆させた後、室温空气中で 24 時間自然放置した。この篩出来上、触媒の構成は  $\text{Ag}_2\text{O}$  159.5 g -  $\text{NaCl}$  22.2 g -  $\text{NaHSO}_4$  22.9 g /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  11.4 g であった。

$\text{C}_3\text{H}_6$  (99.8%),  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  及び  $\text{He}$  ガスは市販のものをそのまま用いた。 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  は  $0^\circ\text{C}$  に保った液体  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  中に  $\text{N}_2$  ガスを吹きこみ希釈同伴させて供給した。反応器は Pyrex glass 管で 216 g の触媒を充填して用いた。反応器を油浴に浸すことにより、反応温度  $140\sim 175^\circ\text{C}$  の範囲で  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  の精度で制御出来た。

全ガス流速は  $160 \pm 5 \text{ ml/min}$  であった。ガス組成の変化は希釈ガスとして  $\text{N}_2$  又は  $\text{He}$  を用いることにより行なった。用いた反応装置固有の遅れは  $\text{He-N}_2$  応答で調べた結果、17 秒以下で応答の遅れに比べ小さく無視出来ることを確かめた。反応条件は全転化率が常に 0.10 以下になるように選定した。

反応ガスの分析はガスクロマトグラフで行ない充填剤として  $\text{O}_2$  の分析にはモレキュラシーブ 5A,  $\text{CO}_2$  の分析には Porapak S,  $\text{C}_3\text{H}_6$  及び  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  の分析には Porapak R を用いた。

### 8-3. 実験結果及び考察

#### (1) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ の生成機構

反応中の触媒表面への  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  の吸着及びその二次酸化を調べるため、仕量の  $\text{C}_3\text{H}_6$  濃度の反応ガス流で反応が定常状態にあった後、入口ガス流を  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{O}_2$  濃度は同じで  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  を含んだ混合ガス流に切り換え  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{inlet})$ - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  応答を追跡した。



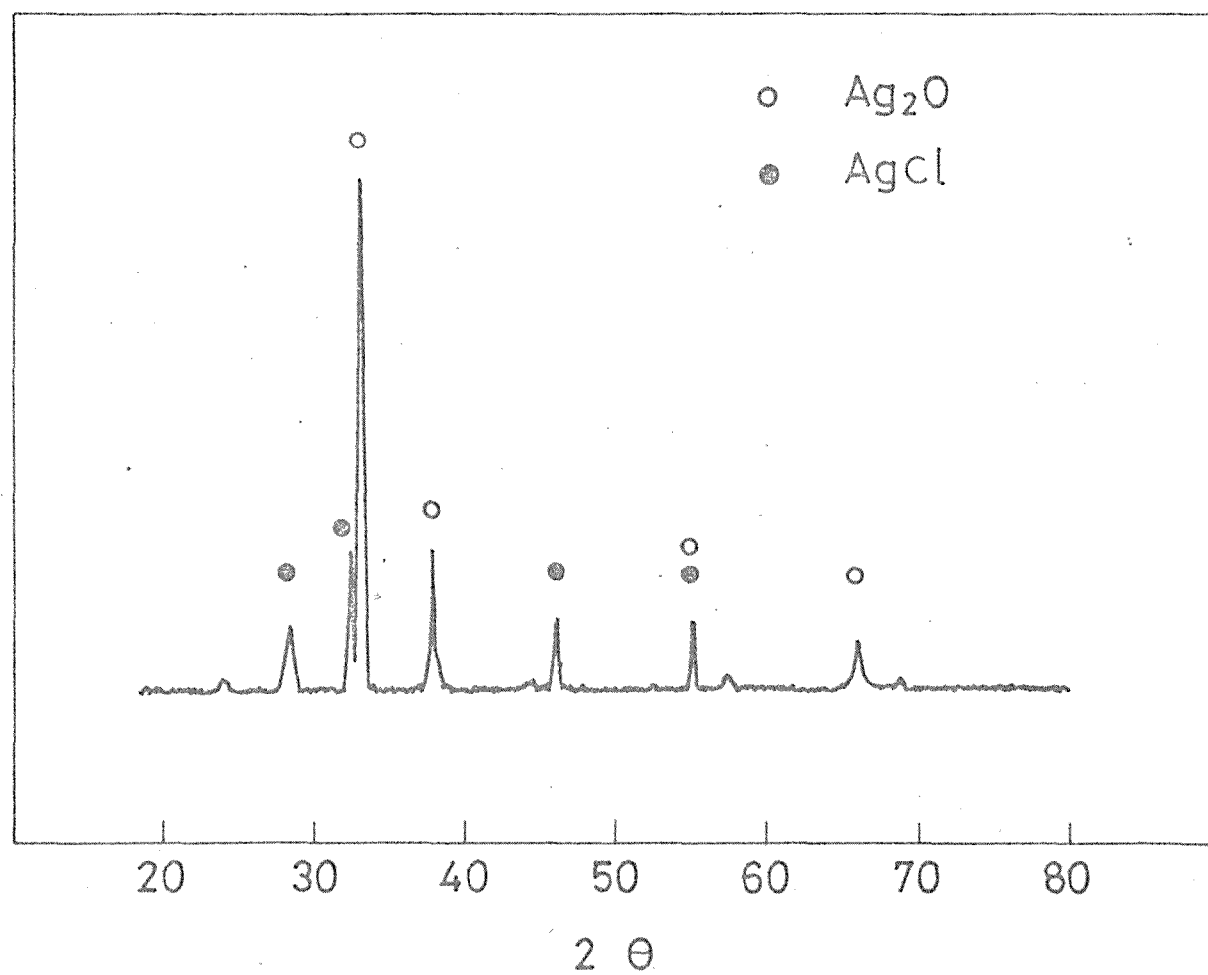


Fig.8-1. X-ray diffraction patterns of Catalyst .

ひき続き導入  $C_3H_6O$  を cut して  $C_3H_6O(dec., D)-C_3H_6O$  応答を追跡した。結果を Fig. 9-2 に示すようにほとんど瞬時に新定常値に達し、気相  $C_3H_6O$  の吸着は認められなかった。このとき  $C_3H_6O$  の導入によって出口  $CO_2$  量が増加し、 $C_3H_6O$  の  $CO_2$  への燃焼のあることが認められたが、その量は導入  $C_3H_6O$  の 3% 以下で無視出来る程度であった。更に  $C_3H_6O$  導入後の出口  $C_3H_6O$  の濃度は Fig. 8-1 から分るように導入前の反応で出来た  $C_3H_6O$  との和にほぼ等しく、 $C_3H_6O$  の生成速度は  $C_3H_6O$  の導入によって影響されないことを示した。

次に  $C_3H_6$  及び反応で生成した  $C_3H_6O$  の吸着量を求めるため、反応が定常状態にある触媒層へ  $O_2(20\%)-N_2$  混合ガス又は純  $N_2$  ガスを導入し、それぞれの場合の  $C_3H_6(dec., D)-C_3H_6$  及び  $C_3H_6O(dec., D)-C_3H_6O$  応答を追跡した。得られた結果を Fig. 8-3 に示した。Fig. 8-3 から分るように  $C_3H_6$  の脱離が約 60 分にわたり観測され反応中に  $C_3H_6$  は吸着していることを示した。一方  $C_3H_6O$  は非常に速くゼロに応答し  $C_3H_6O(dec., D)-C_3H_6O$  応答曲線の図上積分から求めた  $C_3H_6O$  の吸着量は、 $C_3H_6(dec., D)-C_3H_6$  応答曲線から求めた  $C_3H_6$  の吸着量に比べ 1/100 以下で無視出来ることが分った。

更に注目すべきことは  $C_3H_6(dec., D)-C_3H_6$  及び  $C_3H_6O(dec., D)-C_3H_6O$  応答が  $O_2(20\%)-N_2$  混合ガス流中及び純  $N_2$  ガス流中のいずれの場合も同じ応答曲線に一致したことである。この結果は吸着  $C_3H_6$  は気相  $O_2$  と反応して  $CO_2$  又は  $C_3H_6O$  に転換しはいることを強く示している。更に気相  $C_3H_6$  を除くと  $C_3H_6O$  の生成が非常に速くゼロになることから、 $C_3H_6O$  は気相  $C_3H_6$  と吸着酸素との直接反応即ち Rideal Eley 機構により生成され、生成された  $C_3H_6O$  は素速く気相に脱離すると考えられる。

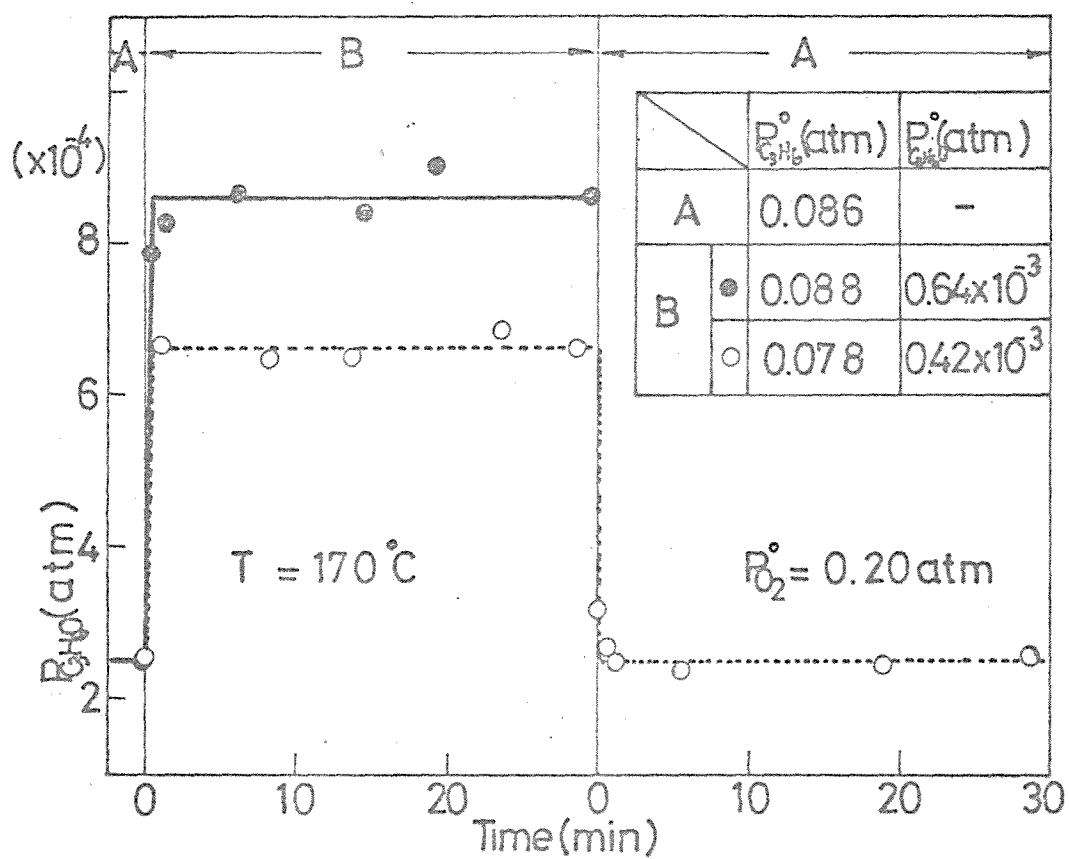


Fig.8-2.  $C_3H_6O - C_3H_6O$  response.

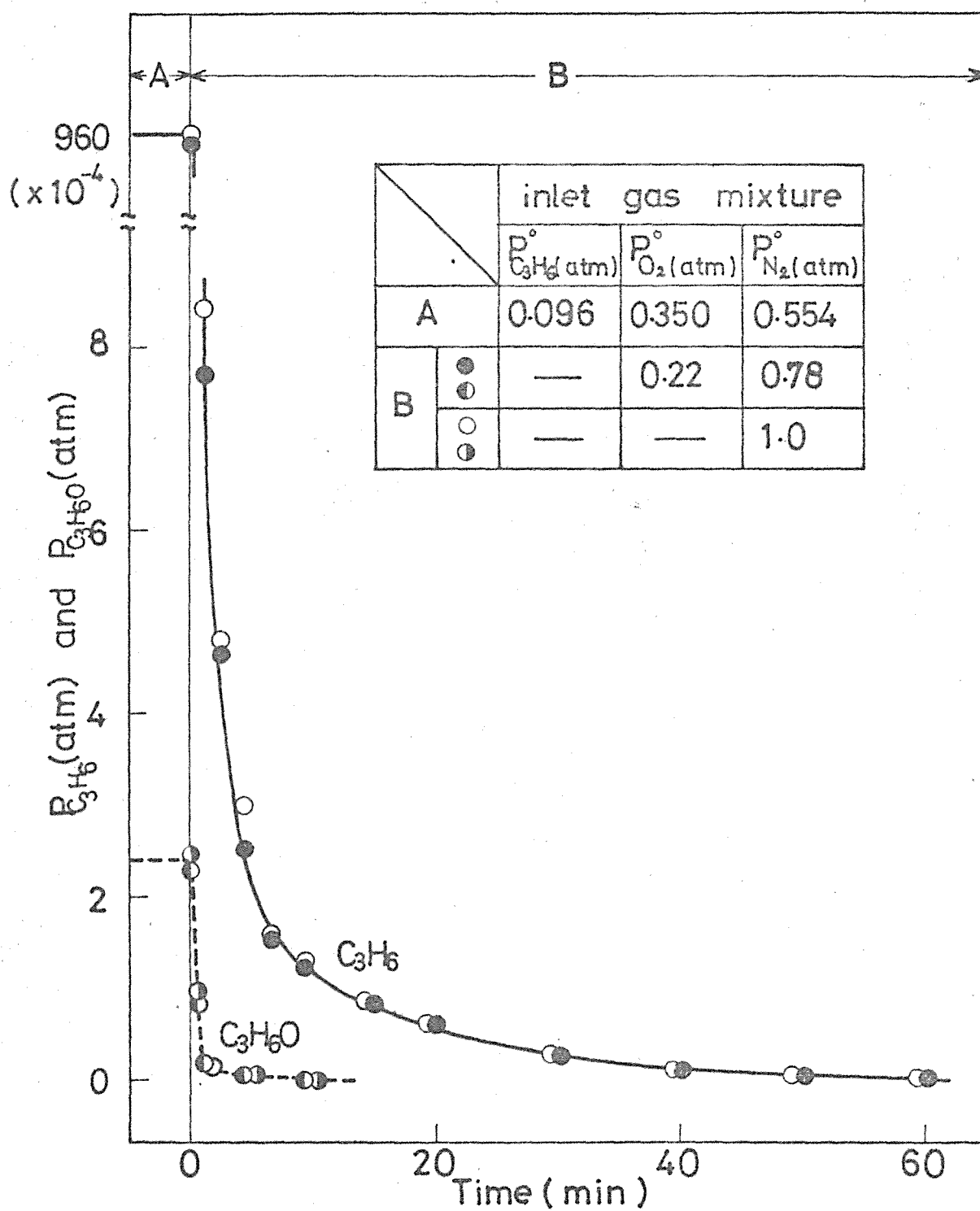


Fig.8-3.  $C_3H_6(\text{dec.,0})$ - $C_3H_6$  and  $C_3H_6O$  response .

上で述べた考えを更にはっきりさせるために次のような実験を行った。すなわち、 $O_2(20\%) - N_2$ 混合ガス気流中で充分酸化した表面へ任意の濃度の  $C_3H_6$  を含んだ反応混合ガスを導入し、 $C_3H_6(inc., 0) - C_3H_6O$  応答を追跡しその結果を Fig. 8-4 に示した。Fig. 8-4 から分るように  $C_3H_6O$  の生成量は瞬時に最大値に達した後急減し定常値に達する Over-shoot 型の応答を示した。このような Over-shoot 型の応答は第 1 部 2-2-3 節で述べたように、生成物の脱離が速く表面活性種の再生速度が遅いことに起因している。したがって Fig. 8-4 の結果は反応で生成した吸着  $C_3H_6O$  の脱離が非常に速いこと、及び反応により消失した表面活性酸素種の再生速度が遅いことを示している。この結論は先に Fig. 8-3 から得た考えを支持する。

上の結果をもとにすると Fig. 8-4 の  $C_3H_6(inc., 0) - C_3H_6O$  応答の初期の最大値は、吸着酸素量が最も多いときの気相  $C_3H_6$  と吸着酸素との反応速度  $r_{C_3H_6O}^{max}$  に対応する。この  $r_{C_3H_6O}^{max}$  を導入  $C_3H_6$  濃度を色々変えて求め、結果を  $P_{C_3H_6}$  に対して Plot すると Fig. 8-5 に示すように良い直線関係が得られた。したがって第 7 章で示した  $C_2H_4$  酸化の場合と同様に  $r_{C_3H_6O}^{max}$  は次のように与えられる。

$$r_{C_3H_6O}^{max} = k_{C_3H_6O}^{max} P_{C_3H_6}^0 \quad (8-1)$$

$k_{C_3H_6O}^{max}$  は酸素の表面被覆率が最も大きいときの見かけの反応速度定数である。この  $k_{C_3H_6O}^{max}$  を Arrhenius plot すると Fig. 8-6 に示すように良い直線が得られ、直線の勾配から活性化エネルギーは  $13.8 (\pm 0.5) \text{ Kcal/mole}$  と求まった。

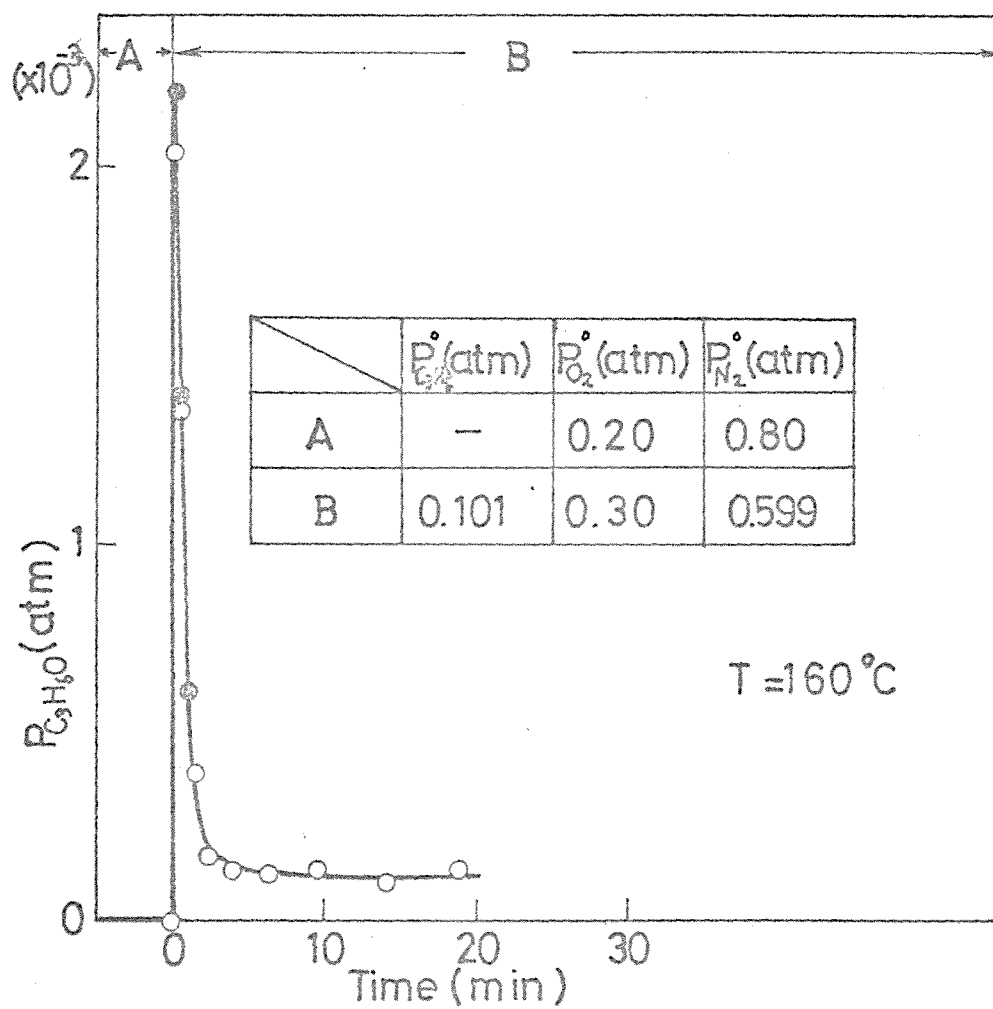


Fig.8-4.  $C_3H_6(\text{inc., } 0) - C_3H_6O$  response.

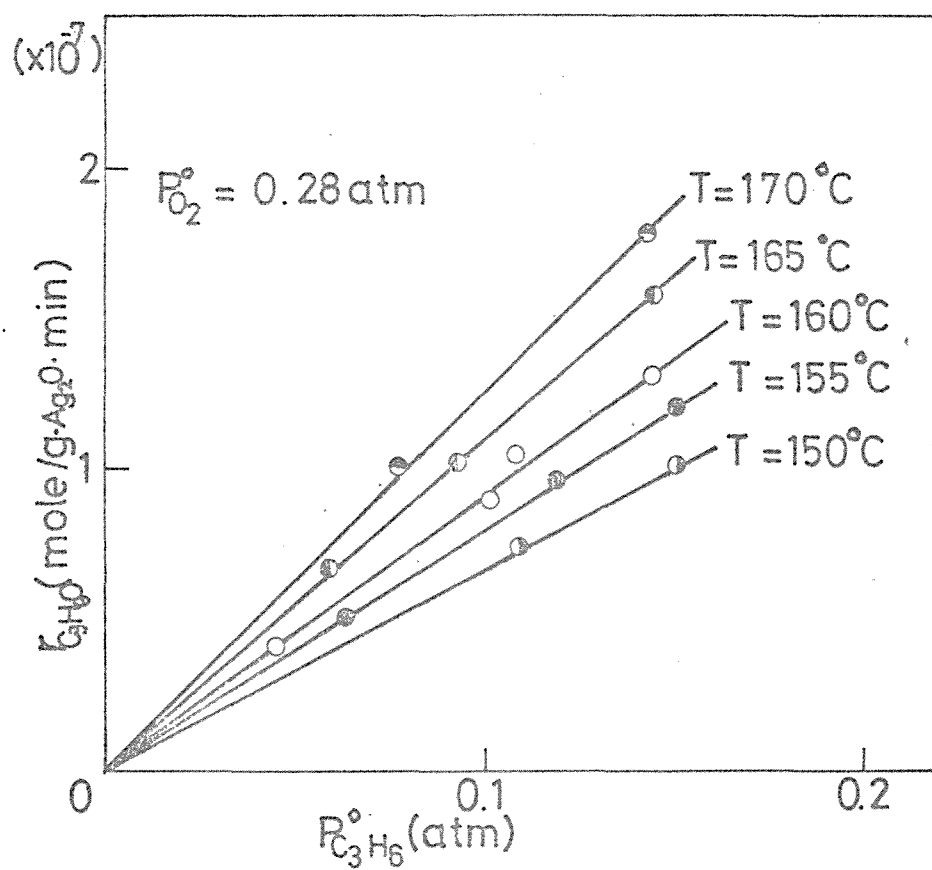


Fig.8-5. Plots of  $r_{C_3H_6}^{max.}$  vs.  $P_{C_3H_6}^{\circ}$

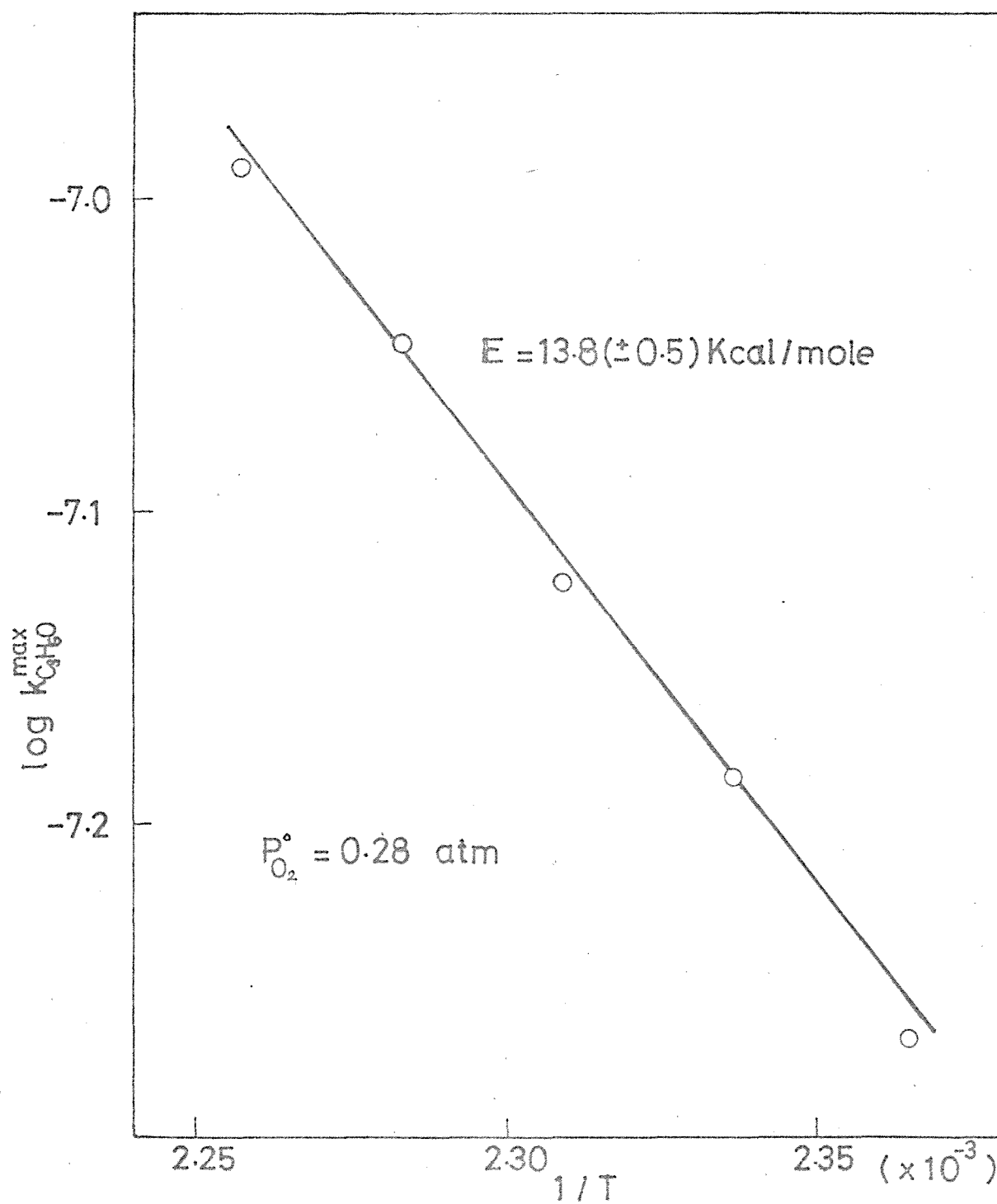


Fig.8-6. Arrhenius plot for  $k_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^{\text{max}}$



## (2). $\text{CO}_2$ 生成の吸着中間体の存在とその構成原子比

ここで  $\text{C}_3\text{H}_4$  酸化の場合と全く同様の手順で  $\text{CO}_2$  生成の反応中間体の存在について調べる。今仕量の反応ガス気流中で定常状態にある触媒層へ、入口  $\text{C}_3\text{H}_4$  をカットして  $\text{O}_2(20\%)\text{-N}_2$  混合ガス又は純  $\text{N}_2$  ガスを導入し、それぞれの場合の  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{dec.}, \text{O})\text{-H}_2\text{O}$  応答を追跡した。結果を Fig. 8-7 に示すように気相に  $\text{O}_2$  を含むか含まないかによって全く異った応答を示した。気相に  $\text{O}_2$  を含むとき  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離は約 80 分間観測された (Run 1) が一方気相に  $\text{O}_2$  を含まないとき出口  $\text{H}_2\text{O}$  は約 200 分間流出しつづいた (Run 2)。純  $\text{N}_2$  中で 200 分経過後入口ガスを  $\text{O}_2(20\%)\text{-N}_2$  混合ガス流に切り換え  $\text{O}_2(\text{inc.}, \text{O})\text{-H}_2\text{O}$  応答を追跡しても  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離は認められなかったが、純  $\text{N}_2$  中で 15 分経過後同じ応答を追跡したとき、Fig. 8-7 Run 3 に示すように明らか新しい  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離が観測され純  $\text{N}_2$  中より速く 85 分後ゼロに応答した。尚、この Run 3 の時、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  以外のものの脱離は全く認められなかった。これらの三つの応答曲線の図上積分からそれぞれの場合の脱離  $\text{H}_2\text{O}$  量はほぼ等しく  $(0.99 \pm 0.04) \times 10^{16} \text{ mole/g-Ag}_2\text{O}$  と求められた。この脱離水は反応中に触媒上に吸着していた  $\text{H}_2\text{O}$  及び表面上の吸着中間体  $\text{In}$  の燃焼によって生成したものの和と考えられる。純  $\text{N}_2$  ガス中では  $\text{H}_2\text{O}$  の生成が極めてゆっくりであるが、気相中に  $\text{O}_2$  が共存すると  $\text{H}_2\text{O}$  の生成が促進されるのは、燃焼用の酸素が充分に補給されるためである。更に  $\text{N}_2$  気流中及び  $\text{O}_2(20\%)\text{-N}_2$  混合ガス流中何れの場合も生成水量が等しいことは、 $\text{N}_2$  中の場合も  $\text{In}$  が吸着酸素によってゆっくり燃焼していることを示している。

さて Fig. 8-7 Run 1 の応答において、 $\text{C}_3\text{H}_4(\text{dec.}, \text{O})\text{-H}_2\text{O}$  応答と

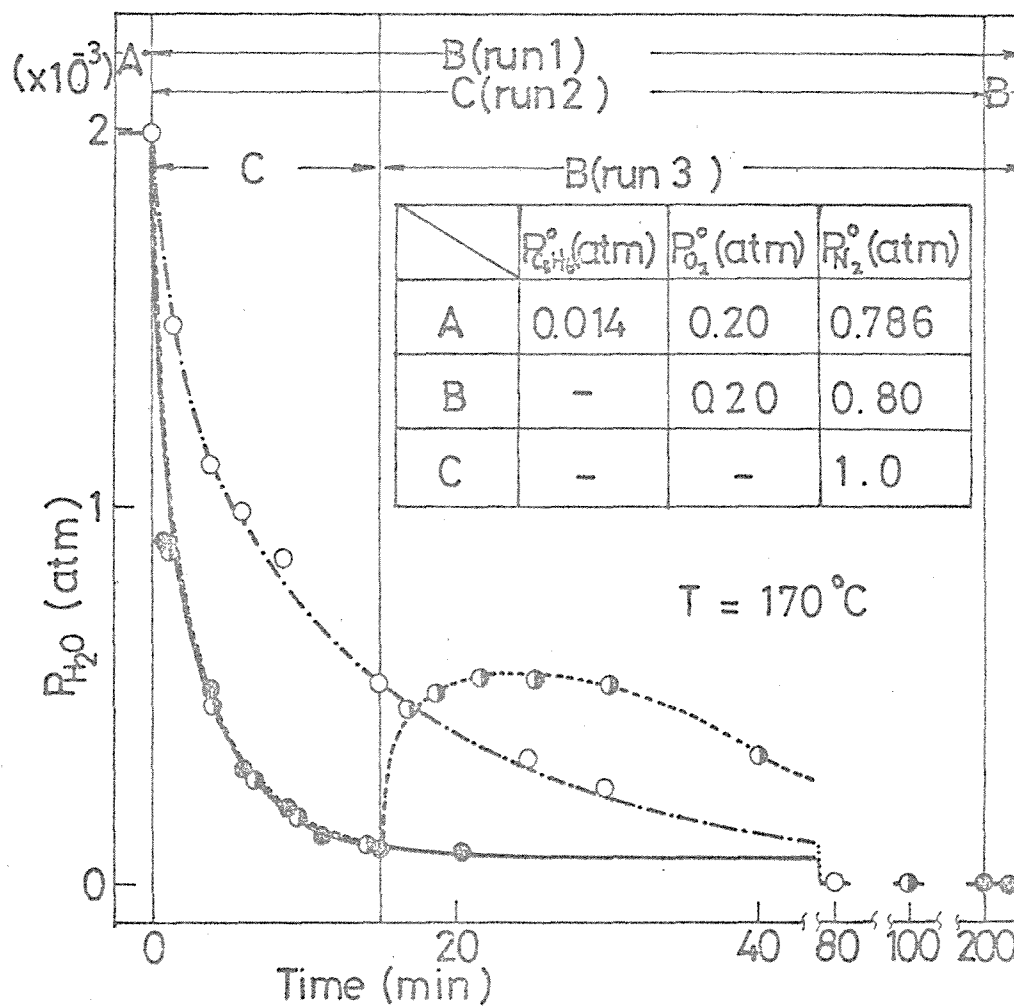


Fig.8-7.  $C_3H_6(dec.,0)-H_2O$  response.

同時に  $C_3H_6(dec., D)-CO_2$  応答をも追跡し両者と Fig. 8-8 で比較した。Fig. 8-8 から分るように両応答が共に単純減少の遅れを示し、これらの曲線の図上積分から脱離  $H_2O$  及び  $CO_2$  量がそれぞれ  $0.98 \times 10^{-6}$  及び  $0.90 \times 10^{-6}$  mole/g- $Ag_2O$  と求められ両者ほぼ良一致を示した。この時これらの値には反応中に生成吸着していた  $H_2O$  及び  $CO_2$  の脱離量も含まれているが、その量は両者の吸着等温線から吸着平衡を仮定して推算すると全脱離量の 10% 以下であった。したがって  $I_n$  の構成原子比は脱離  $CO_2$  及び  $H_2O$  量から  $C:H = 1:2$  と結論した。

### (3). 定常状態における $CO_2$ 生成速度と $I_n$ の燃焼速度

反応が定常状態にあるときの  $CO_2$  生成速度を種々の  $C_3H_6$  分圧下で測定し、その条件下における吸着  $I_n$  量を上記の応答法から燃焼生成  $CO_2$  量として求め(これを  $g_{I_n}$  と表す)、両者を plot すると Fig. 8-9 に  $\bullet$  印で示すような良い直線関係が得られた。この結果は定常状態における  $CO_2$  生成速度  $r_{CO_2}^{st}$  が吸着  $I_n$  量に一次に依存することを示している。更にこの  $r_{CO_2}^{st}$  は Fig. 8-10 に示すように  $O_2$  分圧に一次に依存するので次のように与えられる。

$$r_{CO_2}^{st} = k_{CO_2}^{st} P_{O_2}^0 g_{I_n} \quad (8-2)$$

直線の勾配から  $CO_2$  生成速度定数は  $k_{CO_2}^{st} = 0.48 \pm 0.03 \text{ min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  と決定した。

一方 Fig. 8-8 の  $C_3H_6(dec., D)-CO_2$  応答曲線は、先にも述べたように  $I_n$  の燃焼曲線に近似的に等しいとおけるので、任意の  $I_n$  の吸量(図中に斜線線で示した)に対してその燃焼によって

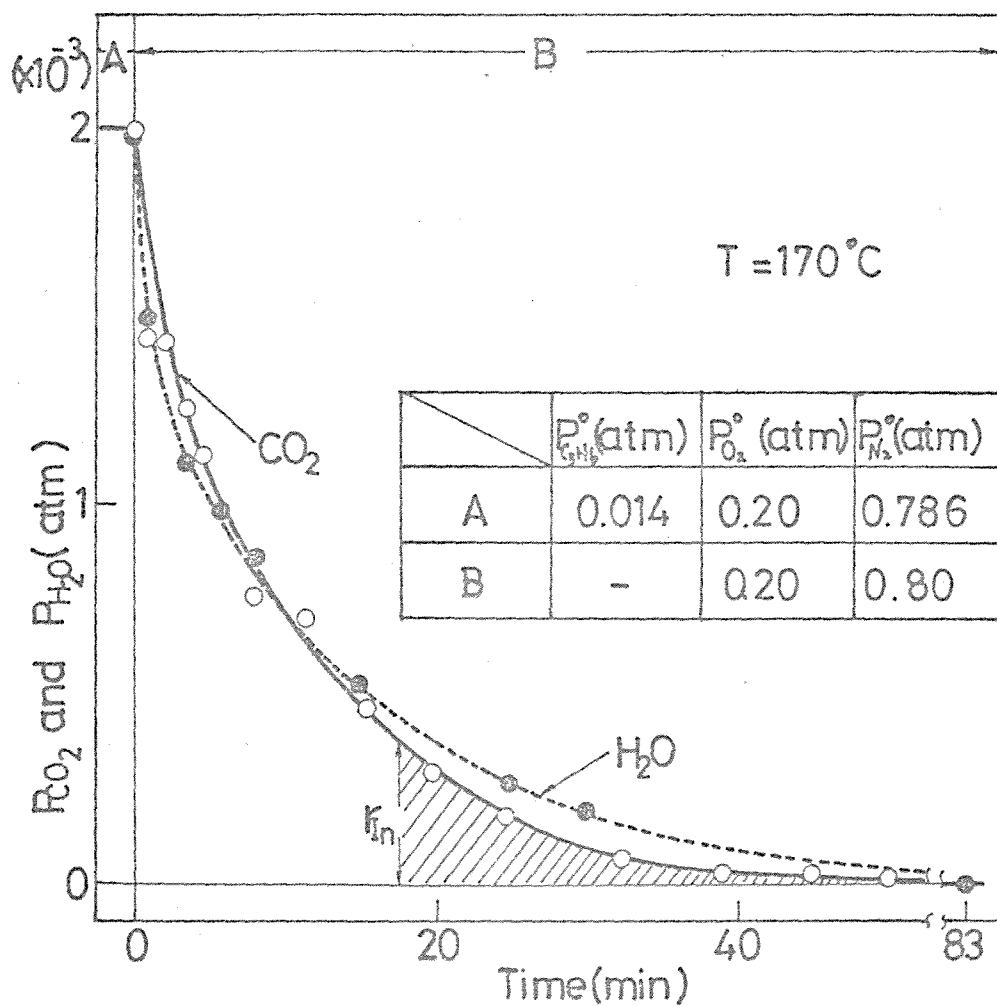


Fig.8-8.  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{dec., } 0) - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  response.

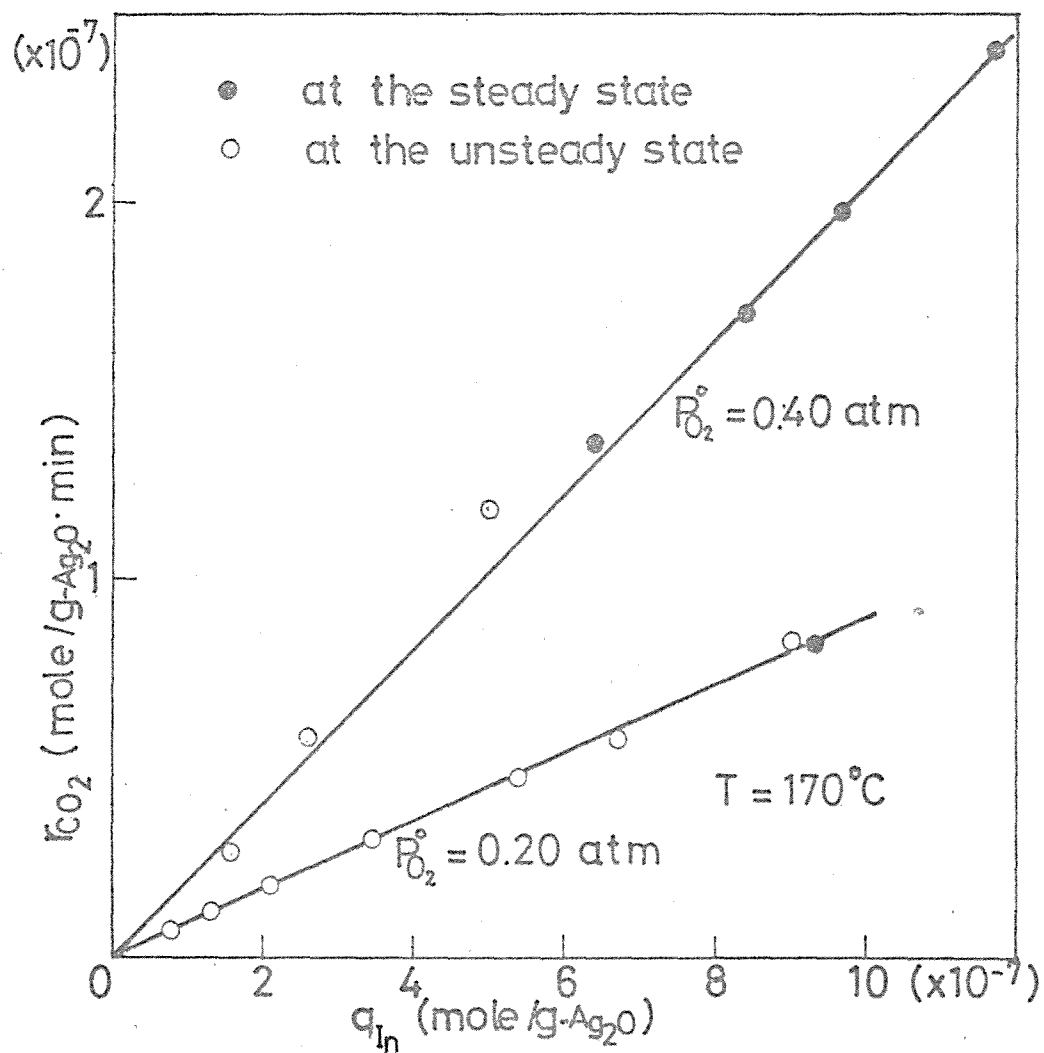


Fig.8-9. Plots of  $r_{CO_2}$  vs.  $q_{In}$ .

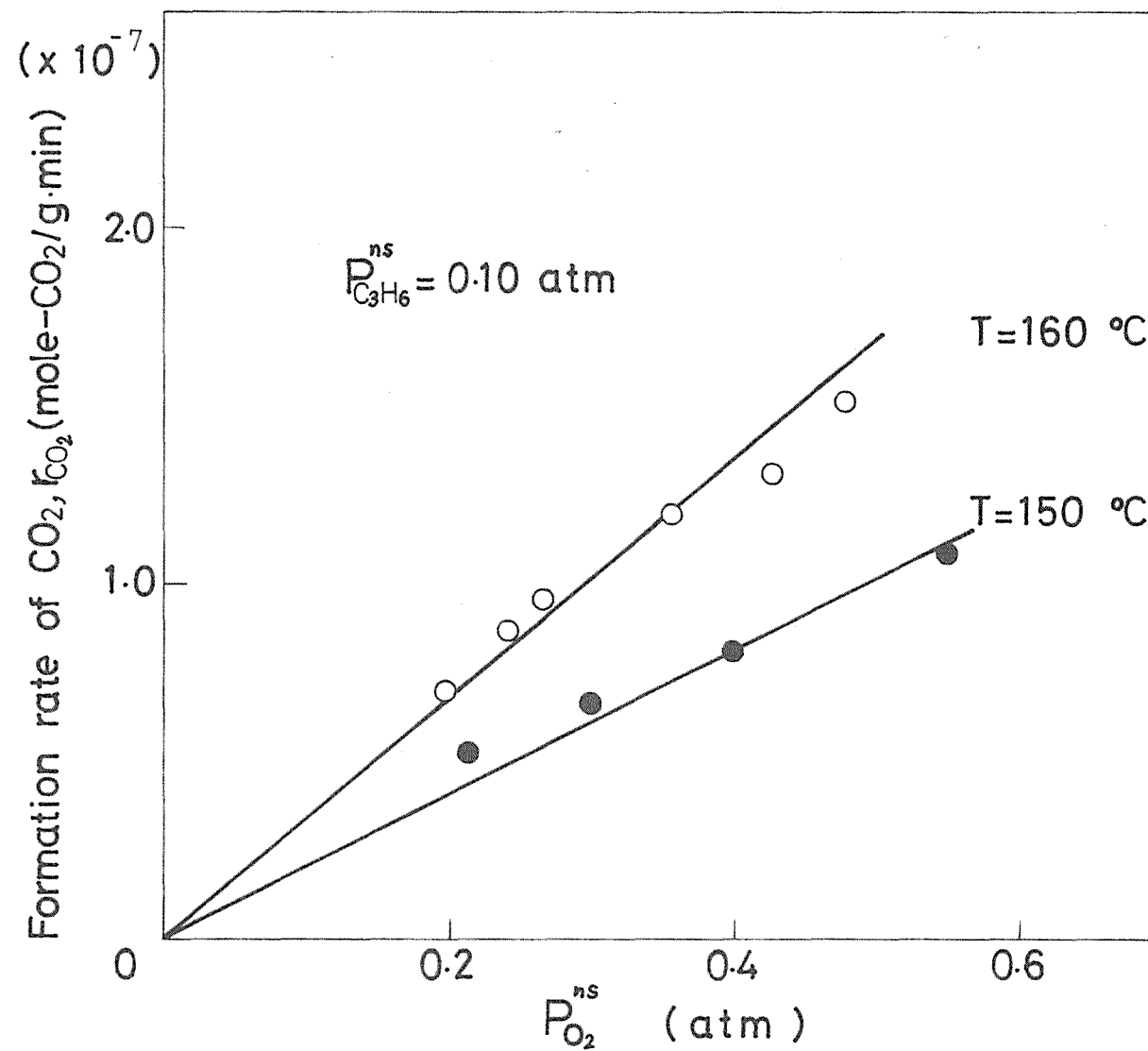
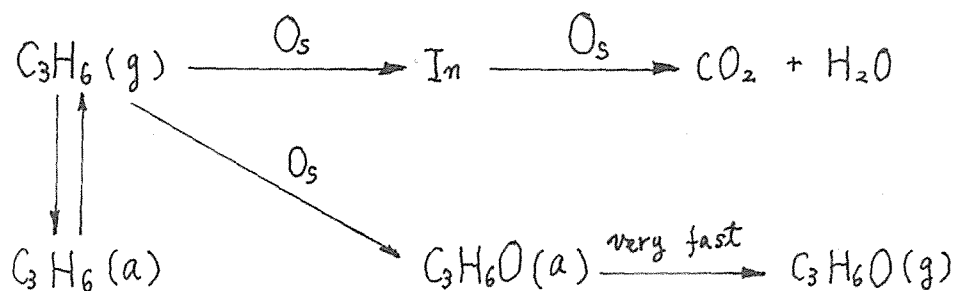


Fig. 8-10. Plots of  $r_{\text{CO}_2}$  vs  $P_{\text{O}_2}^{\text{ns}}$

生成する  $\text{CO}_2$  の生成速度  $r_{\text{CO}_2}$  を plot したのが Fig. 8-9 の O 印であり、やはり良い直線関係を示した。更にこの直線の勾配は、先に (8-2) 式から求めた値に一致した。このことから定常反応中の  $\text{CO}_2$  生成は吸着中間体  $\text{I}_n$  の燃焼過程を経ておこっていると考えられる。

#### (4) 反応機構

以上の結果から反応機構は  $\text{C}_2\text{H}_4$  酸化の場合と全く同様に次のように示されるであろう。



#### 8-4. 本実験の要旨と結論

$\text{NaCl}$  を添加した  $\text{Ag}_2\text{O}$  触媒上での  $\text{C}_3\text{H}_6$  酸化の反応機構を過渡応答法によって調べた。入口  $\text{C}_3\text{H}_6$  の濃度ジャンプに対する出口  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  の応答曲線の図上解析から  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  は気相  $\text{C}_3\text{H}_6$  が吸着酸素と直接反応する Rideal-Eley 機構によって生成されることが分かった。

同様に出口  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  の応答曲線の図上解析から、反応の定常状態において触媒表面には  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{CO}_2$  のみ生成する吸着種  $\text{I}_n$  が存在し、その構成原子比は  $\text{C}:\text{H}=1:2$  であることを明らかにした。この  $\text{I}_n$  の吸着量と  $\text{CO}_2$  生成の定常反応速

度とは直線関係にあり、その直線の勾配から求めた  $I_m$  の見かけ燃焼速度定数が  $I_m$  の燃焼曲線から求めたものと一致することから、 $I_m$  は  $\text{CO}_2$  生成の反応中間体であると結論した。



## References

- 8-1) Kamiya, Y., Sekiyu Gakkaishi, 5, 573(1962)
- 8-2) Kamiya, Y., J. Japan Petrol. Inst., 5, 398(1962)
- 8-3) Takahashi, H., Uchiyama, K. and Kiryu, T., Sekiyu Gakkaishi, 3, 300(1960)
- 8-4) Vaabel, A.s., Kubakina, P.R. and Kaliberdo, L.M., Kinetika i Kataliz 9, 1053(1968)
- 8-5) Kano, H. and Sugioka, M., "Corrected Papers for Memorizing Retirement of Professor Okamoto", p.245(1969)

## 第9章 総括

近年分析機器の改良及び新しいものの開発、例えばIR, NMR, ESR等の感度の上昇及び新しい電子分光機器(オージェ, ESCA, UPS, XPS, 等)の開発に伴って触媒表面での反応の動きが少しづつ目に見えるように捕えることが出来るようになり、微細な反応の構造にまで迫ることが出来るようになってきた。したがって今では「どんなふうに反応がおこっているか」というこれまでの研究目的が、「何故その反応がおこるか」ということまで含めて考えることが出来るようになってきた。このような触媒化学分野の急速な進歩に比べ、実際の化学工業において反応装置設計等に用いられている工業反応速度論はいくつかの問題点をもった Hougen-Watson の速度モデルから脱けることが出来ないでいる。先のモデルの提出者の1人 D.A. Hougen はアメリカ化学会の工業化学受賞記念講演において今後の化学工業の発展には触媒化学及び触媒工学のそれぞれの分野の研究者の協力が必要であることを強調した<sup>9-1)</sup>。これは工業反応速度論が一層の進展をするためには、触媒化学からの情報を充分とり入れた新しい速度解析の手法の開発が必要であることを含めて指摘したものと思われる。したがって現在では理論的根拠の薄い簡単で使いやすいという速度モデルでは通用しない時期にきていると考えられる。この研究ではこの要求に応える新しい速度解析の手法として過渡応答法を提案するとともにその有用性を実証した。

第1部第1章では本研究が、どのような要求のもとで生れてきたかを工業反応速度論の歴史的発展の中から見出し、それに応える新しい方法として過渡応答法を提案した。即ち、

これまでの速度解析の手順が反応モデルの提出から始まっている点に問題があることを指摘し、全反応の素反応への分解から出発すべきであることを強調した。そのための最適な方法として過渡応答法があり、その中でも濃度ジャンプ法が最も有用であることを述べた<sup>9,2)</sup>。

第1部第2章では濃度ジャンプによる過渡応答曲線の解析のための数学モデルを提出し、それを用いて下に示したような典型的な6つのモデル反応について、入口反応物濃度をstep状に変化させたときの出口生成物の応答 (Reactant - Product 応答) 曲線をDigital計算機を用いてsimulateした。

(1) モデル反応 1.  $X \longrightarrow Y$  型反応

(2) モデル反応 2.  $X \longrightarrow Y_1 + Y_2$  型反応

(3) モデル反応 3.  $X_1 \xrightarrow{X_2} Y$  型反応

(4) モデル反応 4.  $X \xrightleftharpoons[\text{Pass 2}]{\text{Pass 1}} Y$  型反応

(5) モデル反応 5.  $X \begin{cases} \nearrow Y_1 \\ \searrow Y_2 \end{cases}$  型反応

(6) モデル反応 6.  $X_1 \begin{cases} \xrightarrow{X_2} Y_1 \\ \xleftarrow{X_2} Y_2 \end{cases}$  型反応

Simulationによって得られた応答曲線の形態は各素過程の速度定数の大きさに応じて次のような典型的な5つの型に分類された。

Type I: 吸着種の表面濃度が小さく、吸着及び反応律速の場合の

瞬時定常に達する応答

Type II. 表面活性点の再生が遅い場合の over-shoot 型の応答。

Type III. 表面活性点の再生が速く表面反応及び反応生成物の脱離が遅い場合の単純増加又は単純減少の応答。

Type IV. 表面吸着種の関与する素過程の数が多い場合の、応答初期に誘導期の現われる S 字応答。

Type V. 反応経路が二つある場合上の I~IV の応答の組合せとして現われる応答。

したがって Reactant-Product 応答曲線の形態を観測することによって大凡の反応の構造が推定出来ることを示した。

更に得られた過渡応答曲線の図上解析から、注目成分の吸着の有無、反応中間体の量、注目吸着種の脱離速度及び表面反応速度等に関する情報が得られることを、計算機 simulation による応答曲線を用いて示した。

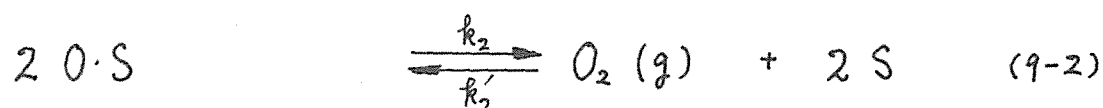
第2部第1章では過渡応答法を適用する実際の反応系として、反応素過程に表面酸素種を含んだものを選んだこと、更にこの方法を  $\text{N}_2\text{O}$  分解及び  $\text{CO}$  酸化反応という単純な反応系から更に進んでエチレン及びプロピレン酸化反応の複雑な反応系へ順次展開させていくことを述べ著者の研究の方向を示した。

第2部第2章では過渡応答法の実験方法を詳細に述べると共に、この研究で補助的に用いた KI 法, hydrazine 法, 及び電導度測定法についてその実験方法を詳述した。

第2部第3章では過渡応答法をはじめに適用する最も簡単な反応系として第1部第2章で示したモデル反応<sup>2)</sup>の典型的な反応例の1つである  $\text{MnO}_2$  上での  $\text{N}_2\text{O}$  分解反応<sup>4-7)</sup>をと

りあげた。

得られた種々の過渡応答曲線の図上解析から Wagner, Haupte<sup>9-4)</sup> が示唆したような吸着酸素と気相  $N_2O$  との反応ではなく、触媒表面の活性点上で気相  $N_2O$  が直接分解する次のような反応機構で進行することも示した。



この機構に基づいて、 $T=348^\circ C$  における各素反応の速度定数を計算機 simulation により次のように決定した。

$$k_1 = 9.3 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_2 = 8.5 \times 10^{-7} \text{ mole/g. min.}$$

$$k_2' = 8.5 \times 10^{-4} \text{ mole/g. min. atm.}$$

得られたこれらの値を用いたときすべての実験結果を矛盾なく説明することが出来、更に  $k_i$  の値の比較及び応答曲線の図上解析から、 $N_2O$  の分解及び酸素の脱離が共に反応抵抗となっていると結論した。

更に加えて、parameter の決定の際本研究で一貫して用いた nonlinear parameter optimization technique の 1 つである Mar-

guardt法の精度について、誤差の等高線を描くことによって検討した。その結果から、決定した未知のparameterの値が相互に異なる場合には、大きい方のparameterの値に大きな誤差が含まれることを示した。その誤差を小さくする方法として、出来るだけ未知のparameterの数を少なくすることと、その未知のparameterにしても実験的にその大凡の値が推算出来るように工夫して実験を行なう必要のあることを強調した。

第2部第4.5.6章では、 $\text{N}_2\text{O}$ の分解よりは反応物が2種類あるという点で少し複雑な種々酸化物上でのCO酸化反応をとりあげた。これは第1部で述べたモデル反応の典型的な反応例の1つである。

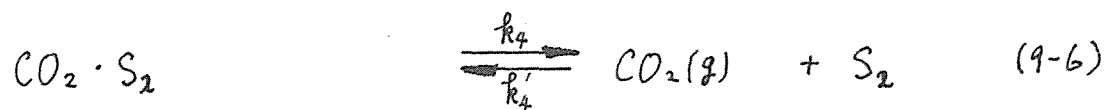
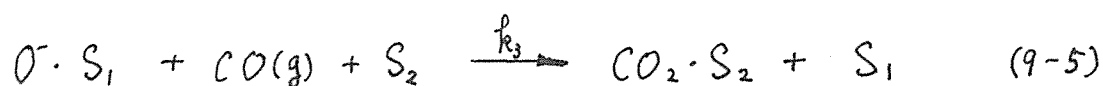
まず第4章では、CO酸化活性の極めて高い $\text{MnO}_2$ 上でのその反応に、この方法を適用するに先だって、この研究でとりあげたすべての反応が素反応中に表面酸素を反応種の1つとして含んでいることから、反応機構を明らかにするためにはあらかじめこの表面酸素種の量と反応性を知る必要があることを述べた。そのための方法としてUchijima, Takahashi, Yoneda<sup>9-5)</sup>が開発したKI法による酸化力分布の測定を提案すると共に、室温以上における $\text{MnO}_2$ 上のCO酸化反応にそれを適用し、この方法の一層の理論的展開及び実験手法の確立を行なった<sup>9-6)</sup>。

即ちその方法によって、 $\text{MnO}_2$ の表面酸素は酸化力に関して高酸化力側と低酸化力側に分布して存在(それぞれの酸素を $\text{O}_s^+$ 及び $\text{O}_s^-$ と呼ぶ)しており、それ等酸素のうち高酸化力側の酸素がCO酸化に活性であることを明らかにした。更に、その分布曲線の解析から気相雰囲気還元性にしたとき $\text{MnO}_2$ の表面構造の変化があることを示唆した。これらの結果から、

KI法が初期の目的のための方法として充分使えることが示された。

次に上の実験で室温以上では $MnO_2$ の表面構造が気相雰囲気によって容易に変化することが示唆されたので、反応温度を $0^\circ C$ 以下に下げ固定した表面での $CO$ 酸化の反応機構を検討した<sup>9-9-9-11)</sup>。そのためにまず始めに表面酸素種の性質を調べた。即ち表面酸素の酸化力分布曲線、触媒の電導度の応答曲線及び過渡応答曲線の解析から、 $-26^\circ C \sim 0^\circ C$ において $CO$ 酸化に活性な酸素種は $O_s^{\bullet}$ であり、それはion化していること及びその吸着は不可逆的であることを明らかにした。次に $CO$ 及び $CO_2$ に関する過渡応答曲線の解析から、反応はこの $O_s^{\bullet}$ と気相 $CO$ との反応即ちRideal-Eley機構で進行すること、及び反応で生成した吸着 $CO_2$ は中性であり、その吸着siteは酸素のそれと異なっていること及びその吸着量は気相 $CO_2$ 分圧に対応する平衡吸着量より多いことを示した。

得られた実験結果を基に次のような反応機構を提出した。



$T = -26^{\circ}\text{C}$  における各素反応の速度定数は計算機 simulation により次のように決定した。

$$k_1 = 5.46 \times 10^{-3} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_2 = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_3 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_4 = 9.8 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min.}$$

$$k_4' = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mole/g. min. atm.}$$

このように決定した速度定数の値の比較から気相 CO と吸着酸素との反応と  $\text{CO}_2$  の脱離とが共に反応抵抗となっていることを示した。この結果は先に述べた Reactant-Product 応答が単調増減を示す Type III の応答曲線の条件 (表面反応と生成物の脱離が遅い) を満足しており、これは実験による ' $\text{CO}-\text{CO}_2$  応答の形態と合致した。更にこれらの値を用いて他のすべての実験による過渡応答曲線を simulate した結果、計算曲線のそれへの適合性が良いことから、提出した反応機構は妥当なものであると結論した。

第5章では、触媒活性の低い  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  上での CO 酸化反応をとりあげた<sup>9-12)</sup>

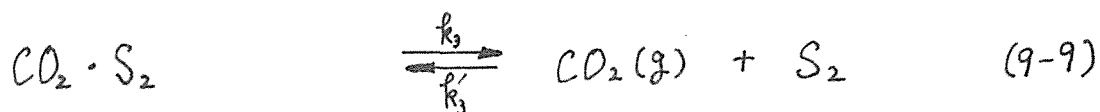
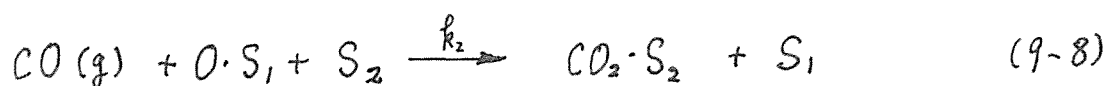
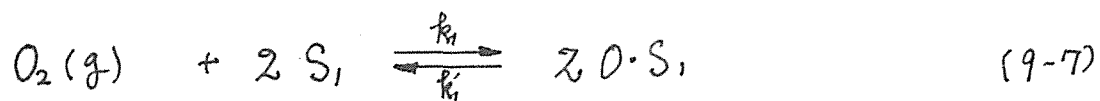
はじめに KI 法による表面酸素の酸化状態分布の測定から、 $\text{MnO}_2$  上の酸素と同様に、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  上においても  $\text{O}_s^h$  及び  $\text{O}_s^l$  の二種類の酸素が存在し CO 酸化に活性なのはやはり  $\text{O}_s^h$  であること、及びその脱離は遅くその吸着速度は反応に比し充分速くない



ことを示した。更に、過渡応答曲線の解析から CO は触媒表面に吸着せず反応は気相 CO と表面酸素種と直接反応する。

Rideal-Eley 機構が進むことが示され、更に CO<sub>2</sub> の吸着 site は酸素のそれとは異なっていることが示唆された。

得られた実験結果をもとに反応機構を次のように決定した。



この機構に基づいて未知の parameter を決定するにあたり、先にも述べたように 5 つの parameter を Marquardt 法で一度に決定することは得られた結果に誤差が入る原因になるのでそれを防ぐため、はじめに素過程 (9-9) のみに関与する CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 応答データの simulation によりまず  $k_3$ ,  $k_3'$  を決定し、次に CO-CO<sub>2</sub> 応答データを用いて残りの  $k_1$ ,  $k_1'$ ,  $k_2$  の 3 つを決定した。こうして求めた T=250°C における  $k$  の値は次に示した。

$$k_1 = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_1' = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mole/g. min.}$$

$$k_2 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_3 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mole/g. min.}$$

$$k'_3 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mole/g. min. atm.}$$

得られた値の比較から右向き反応のうちで最も遅い素過程は表面反応であり，次に  $\text{CO}_2$  の脱離及び酸素の吸着速度が遅いことが分った。このことは第1部第2章で述べた。Reactant-Product 応答曲線が over-shoot を示す Type II の条件（表面活性点の再生が遅い）を満足し， $\text{CO}-\text{CO}_2$  応答が over-shoot 型の応答となった実験結果と合致した。

更にこれら値を用いて他の応答曲線を simulate した結果，すべての実験曲線に良く合致することから提出した反応機構の妥当性が示された。更にこの反応機構に基づいて，触媒層の温度を任意の経過時間で直線的に上昇させた時のいわゆる反応温度の Lump 入力に対する反応生成物の応答を simulate した結果，計算曲線は実験曲線に良く合致した。

この結果から，場合によっては各素反応の活性エネルギーを求める有効な方法として，この反応温度の Lump 入力上昇法が適当であることを示した。

第6章では気相雰囲気によりその表面状態が容易に変化する特異的な触媒  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  上での  $\text{CO}$  酸化反応をとりあげた。

はじめに表面酸素種の性質を KI 法及び触媒の電導度測定によって調べ，次のことを明らかにした。

触媒の表面には前章で述べた  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  の場合と同様にやはり  $\text{O}^{2-}$  及び  $\text{O}^{2-}$  の2種類存在するが，両触媒の場合と異なり両酸素種共に  $\text{CO}$  酸化に活性であることが示された。酸素吸着による触媒の電導度の応答曲線の解析結果を KI 法の結果と対比させることにより両酸素種の性質の違いは酸化力

だけでなく、それぞれ独立した活性 site  $S_I$ ,  $S_{II}$  上にそれぞれ全く異なった速度で  $T=131^\circ\text{C}$  のとき  $O_s^h$  は  $O_s^l$  より約 37 倍も速く吸着されること、及びその吸着状態は共に  $\text{ion}$  化しており解離型で強吸着していることが示された。更に表面状態を吸着酸素による表面被覆率に応じて、それが飽和状態にあるとき酸化表面,  $\theta=0.03$  以下のとき還元表面, 両状態の間にあるとき部分還元表面 (反応の定常状態における表面) と呼び、分類規定した。

次にそれぞれの表面上での  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  の吸着挙動について調べた結果  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  共に酸化表面には吸着しないが還元表面には明らかに吸着し、その吸着状態は電氣的に中性であることが示された。更に吸着  $\text{CO}_2$  には可逆吸着のものと不可逆吸着のものと二種類存在し、後者は吸着  $\text{CO}$  と同様に酸素の速い強い吸着によって置換脱離されることが分った。これらの結果から、 $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  と酸素とは同じ吸着 site 上に競争的に吸着すると結論した。

更に反応の定常状態 (部分還元表面) における各成分の吸脱着の応答曲線の図上解析から、 $\text{CO}$  は気相から直接二種類の  $\text{ion}$  化吸着酸素  $O_s^h(O\cdot S_I)$  及び  $O_s^l(O\cdot S_{II})$  と反応し中性  $\text{CO}_2$  を生成するが、前者から生成したそれは気相  $O_2$  の速い強い吸着により置換脱離されることが示唆された。更に  $\text{CO}-\text{CO}_2$  応答は、応答初期に速くひき続いておこる緩慢な over-shoot 型を示す二段の応答となることから Type V の応答形態に属し、したがって反応は二つの経路で進行していることが示唆された。これまでの実験結果を基にこの表面での反応機構を次に示すように、気相  $\text{CO}$  と  $O\cdot S_I$  との反応即ち表面反応律速である反応経路 I と気相  $\text{CO}$  と  $O\cdot S_{II}$  との反応即ち表面反応,  $O_2$  の吸

着及び  $\text{CO}_2$  の脱離が共に反応抵抗となっている反応経路Ⅱとからなるとした。

(1) 反応経路Ⅰ



(2) 反応経路Ⅱ



このとき  $k_2$ ,  $k_3$  は還元表面における  $\text{O}_2(\text{inc.}, \text{O})$ - $\sigma$  応答曲線の,  $k_1$  は部分還元表面の  $\text{CO}-\text{CO}_2$  応答曲線の,  $k_4$  は酸化化物表面における  $\text{CO}(\text{inc.}, \text{O})$ - $\sigma$  応答曲線の,  $k_5$  は部分還元表面における  $\text{CO}(\text{dec.}, \text{O})-\text{CO}_2$  応答曲線の図上解析からそれぞれ次のように決定した。

$$k_1 = 4.15 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm.}$$

$$k_2 = 1.75 \times 10^{-4} \text{ mole/g. min. atm}$$

$$k_3 = 1.37 \times 10^{-5} \text{ mole/g. min. atm}$$

$$k_4 = 3.21 \times 10^{-5} \text{ mole/g. min.}$$

$$k_5 = 4.8 \times 10^{-6} \text{ mole/g. min. atm}$$

このようにして独立に求めた値を用いて  $\text{CO}-\text{CO}_2$  応答を simulate した結果、計算曲線は実験曲線に良い一致を示し、提出した反応機構が妥当なものであることを示した。

これらの結果から第5章までの値の決定法とは異なり、実験手順の工夫により数学的最適化手法の助けなしに各素反応の速度定数のすべてが実験的に決定出来ることが示された。

第2部第7.8章ではこの研究でとり上げた反応の中で最も複雑なモデル反応6の典型的な反応例として、 $\text{Ag}$  上での  $\text{C}_2\text{H}_4$  及び  $\text{C}_2\text{H}_6$  酸化反応をとりあげた。

第7章の  $\text{C}_2\text{H}_4$  酸化反応では、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  及び  $\text{CO}_2$  の生成機構を  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の二次酸化の無い条件で調べた<sup>93)</sup>。

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の生成反応に関して  $\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  応答が瞬時に最大値に達する Type II の Over-shoot の応答形態を示すことから、気相  $\text{C}_2\text{H}_4$  と吸着酸素との反応即ち Rideal-Eley 機構により進行し、生成した  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  は素速く脱離すること、更に  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  生成のための吸着酸素の再生速度は遅いことが示された。

$\text{CO}_2$  生成機構に関しては、応答曲線の図上解析から反応の定常状態下にある触媒表面に  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のみを生成する吸着中間体  $\text{I}_m$  が存在することをはじめて見出した。このとき生成された  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  量は同量であることからその構成原子比は  $\text{C}:\text{H} = 1:2$  であると結論した。更にこの  $\text{I}_m$  の生成及び燃焼<sup>燃</sup>が、気相に  $\text{O}_2$  が存在していても吸着酸素上への  $\text{CO}_2$  の吸着によって停止することから、この中間体  $\text{I}_m$  は気相  $\text{C}_2\text{H}_4$  と吸着酸素との反応によって生成され、それは更に吸着酸素との反応によって  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  として燃焼脱離することが示された。

このときその燃焼速度は反応の定常状態における  $\text{CO}_2$  の生成速度に比し大差の無いことから、 $\text{I}_m$  は  $\text{CO}_2$  生成の反応中間体

であると結論した。

第8章ではAg触媒を用いて前章の $C_2H_4$ 酸化と類似の反応である $C_3H_6$ 酸化の反応機構をそれと全く同様の実験手順で調べた<sup>9-14)</sup>。

得られた $C_3H_6-C_3H_6O$ 応答が $C_2H_4$ 酸化の場合の $C_2H_4-C_2H_4O$ 応答と類似のOver-shoot型の形態を示すことから、 $C_3H_6O$ の生成反応に関しても、気相 $C_3H_6$ と吸着酸素との反応、即ち、Rideal-Eley機構で進み、生成した $C_3H_6O$ は素早く脱離すること、及び $C_3H_6O$ を生成する吸着酸素の再生速度は遅いと結論した。

一方 $CO_2$ 生成機構に関しても $C_2H_4$ 酸化の場合と同様に応答曲線の図上解析から、反応の定常状態において触媒表面には $CO_2$ 及び $H_2O$ のみを生成し、その構成原子比が $C:H=1:2$ である吸着中間体 $I_m$ が存在することを明らかにした。更にその燃焼反応の速度定数が反応の定常状態におけるそれと一致することから $I_m$ は $CO_2$ 生成の反応中間体であると結論した。

以上の結果から第1部で反応速度解析のための新しい方法として提案した過渡応答法を、実際の反応系として単純反応である $N_2O$ 分解及び $CO$ 酸化反応、更により複雑な反応である $C_2H_4$ 及び $C_3H_6$ 酸化反応に適用した結果、従来の定常法では得られなかった反応の構造に関する多くの新しい情報が得られること、更にReactant-Product応答曲線の形態から容易にその反応の抵抗となっている素過程は何か、才に反応経路は1つか2つか等を推定出来ることが示された。

したがってこの研究で提出した過渡応答法は速度式決定のための新しい方法として充分使用出来るように一般化された。

## References

- 9-1) Hougen, O.A., I.E.C., 53, 509(1961)
- 9-2) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., Shokubai, 16, 8(1974)
- 9-3) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Chem.Eng.Japan, 6, 438(1973)
- 9-4) Wagner, C., and Hauffe, K., J.Chem.Phys., 18, 69(1950)
- 9-5) Uchijima, T., Takahashi, M., and Yoneda, Y., J.Catal., 9, 403(1967)
- 9-6) Kobayashi, M., Matsumoto, H., and Kobayashi, H., J.Catal., 21, 48(1971)
- 9-7) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan, No.69, 221(1973)
- 9-8) Kobayashi, M., Hatano, M., and Kobayashi, H., Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan, No.69, 227(1973)
- 9-9) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 27, 100(1972)
- 9-10) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 27, 108(1972)
- 9-11) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 27, 114(1972)
- 9-12) Kobayashi, M., and Kobayashi, H., J.Catal., 36, 74(1975)
- 9-13) Kobayashi, M., Kon, T., Yamamoto, M., and Kobayashi, H., Shokubai, 15, 147(1973)
- 9-14) Kobayashi, M., Ohta, Y., and Kobayashi, H., Shokubai, 16, 146(1974)

謝

辞

本研究は北海道大学工学部合成化学工学科化学反応工学講座の小杯晴夫教授の新しい発想のもとで始められた。研究の遂行にあたり10年間迷路に入りこもうとする研究を一貫した思想で方向づけし終始御懇切な御指導を戴きました。ここに深く感謝の意を表します。同竹澤助教授には常に討論に加わっていただき有益な助言を頂きました。北海道工業開発試験所第3部荒井深氏には北海道大学工学部合成化学工学科化学反応工学講座助教授として在職中に過渡応答法の理論的な展開について有益な助言を頂きました。ここに合せて深謝致します。

北海道大学工学部合成化学工学科千葉忠俊助手には理論的計算に対する助言及び討論に加わっていただきました。また本研究の実験の遂行には同講座卒業生波多野正克、渡辺勝豊、田代真嗣、松本弘昭、三原裕治、鏡原真也、早村広太郎諸氏には $MnO_2$ によるCO酸化反応、山西徹氏には $Pb_3O_4$ によるCO酸化反応、中能道照氏及び伊達知行氏には $Cr_2O_3$ によるCO酸化反応、山本誠氏には $MnO_2$ による $N_2O$ 分解反応、今武純氏及び山本誠氏にはAgによる $C_2H_4$ 酸化、太田善博氏にはAgによる $C_3H_6$ 酸化反応において協力を得た。合せて深謝の意を表します。

更に、Parameter最適化計算のための計算機programmingにあたり同講座卒業生三上純司及び梅沢慶司両氏の協力を得た。またparameterの誤差計算にあたっては北海道大学工学部精密工学科小山昭一助教授及び同汎用シミュレータ室助手(現在北海道釧路商専助教授)佐藤昭彦氏の精力的な助力を得た。



合せて深謝致します。

$\text{MnO}_2$ 上でのヨウ化カリウム溶液の平衡電位の測定にあたり北海道大学工学部原子共通学科大橋弘士助教授の援助を受けました。又表面酸素の酸化力分布に関する理論的展開にあたり北海道大学工学部理学第二講座佐藤教男教授には有益な討論をしていただいた。ここに合せて深謝致します。

最後に化学反応工学講座中村友子技官には論文の清書及びプリント等をお願いした。ここに感謝の意を表します。

本論文は下記の学術雑誌等に既に掲載されたもの及び投稿中のものに加筆することにより完成された。

- 1) 非定常法による CO 酸化反応  
小林正義, 松本弘昭, 小林晴光  
触媒, 11, 188 (1969)
- 2)  $MnO_2$  触媒による CO 酸化反応 — 表面活性酸素について —  
小林正義, 松本弘昭, 小林晴光  
触媒, 12, 99 (1970)
- 3) Distribution of Oxidation Power of the Surface Oxygen Species on  $MnO_2$  During the Oxidation of Carbon Monoxide  
Kobayashi, M., Matsumoto, H., and Kobayashi, H.  
J. Catal. 21, 48 (1971)
- 4) 接触反応の非定常解析 —  $MnO_2$  による CO 酸化反応 —  
小林正義, 三原裕治, 小林晴光.  
触媒, 14, 73 (1972)
- 5) Application of Transient Response Method to the Study of Heterogeneous Catalysis — I. Nature of Catalytically Active Oxygen on Manganese Dioxide for the Oxidation of Carbon Monoxide at Low Temperatures  
Kobayashi, M., and Kobayashi, H.  
J. Catal. 27, 100 (1972)

- 6) Application of Transient Response Method to the Study of Heterogeneous Catalysis — II. Mechanism of Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Manganese Dioxide  
Kobayashi, M., and Kobayashi, H.  
J. Catal. 27, 108(1972)
- 7) Application of Transient Response Method to the Study of Heterogeneous Catalysis — III. Simulation of Carbon Monoxide Oxidation Under an Unsteady State  
Kobayashi, M., and Kobayashi, H.  
J. Catal. 27, 114(1972)
- 8) Modification of Manganese Dioxide Catalyst Owing to the Change in Gas Composition  
Kobayashi, M., and Kobayashi, H.  
Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ. 69, 221(1973)
- 9) Discontinuous Change of the Surface of Natural Manganese Dioxide Catalyst  
Kobayashi, M., Hatano, M., and Kobayashi, H.  
Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ. 69, 227(1973)
- 10) Mechanism of Carbon Monoxide Oxidation on Manganese Dioxide Catalysts as Revealed by a Transient Response Method  
Kobayashi, M., and Kobayashi, H.  
"Some Theoretical Problems of Catalysis", University of Tokyo Press, 117(1973)

- 11) Decomposition Kinetics of Nitrous Oxide on Manganese Dioxide  
—Application of Transient Response Method—

Kobayashi, M., and Kobayashi, H.

J. Chem. Eng. Japan 6, 438 (1973)

- 12) Ag触媒上でのエチレン酸化反応の吸着中間体  
—過渡応答法による研究—

小林正義, 今武純, 山本誠, 小林晴夫.

触媒, 15, 147 (1973)

- 13) 過渡応答法による触媒反応の研究

小林正義, 小林晴夫.

触媒, 16, 8 (1974)

- 14) 酸化銀触媒上でのプロピレン酸化反応

小林正義, 太田善博, 小林晴夫

触媒, 16, 146 (1974)

- 15) Transient Response Method in Heterogeneous Catalysis

Kobayashi, H., and Kobayashi, M.

Catal. Reviews 10, 139 (1974)

- 16) Transient Behavior of Carbon Monoxide Oxidation on Red Lead  
( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )

Kobayashi, M., and Kobayashi, H.

J. Catal. 35, 74 (1975)

- 17) Computer Simulation による接触反応速度定数決定の際の  
誤差について

小林正義, 小林晴夫.

汎用シミュレーター室だより No.3, 2(1974)

北海道大学工学部汎用シミュレーター室編集

- 18) The Oxidation of Carbon Monoxide Over Chromium Sesquioxide

I. Nature of Oxygen Adsorbed on the Surface

Kobayashi, M., and Kobayashi, H.

submitted to J.Catal. for publication

- 19) The Oxidation of Carbon Monoxide Over Chromium Sesquioxide

II. Adsorption Behavior of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide  
on the Reduced and the Oxidized Surfaces

Kobayashi, M., and Kobayashi, H.

submitted to J.Catal. for publication

- 20) The Oxidation of Carbon Monoxide Over Chromium Sesquioxide

III. Reaction Mechanism

Kobayashi, M., and Kobayashi, H.

submitted to J.Catal. for publication