

銅觸媒の物理化學的研究 (第6報) 酸化銅による水素收着の動力學

長谷川 繁夫

Physico-Chemical Studies on Copper Catalyst. (VI) The Velocity of Sorption of Hydrogen by Cupric Oxide.

By Shigeo HASEGAWA

The velocity of interaction at 120°C. between hydrogen and cupric oxides treated at various temperatures was statically followed by measuring the pressure of hydrogen. The cupric oxide used was prepared by adding alkali to the boiling solution of cupric nitrate and then heated at desired temperature for 5 hours.

The $x \sim t$ curves for cupric oxide treated at 614°C. are shown in Fig. 1, where x is the decrease in hydrogen pressure and t the time. It is supposed that the velocity of the decrease of hydrogen is represented by the equation (1), in which a is the initial pressure of hydrogen and the two constants, n and k , depend on the temperature of treatment. On integrating (1), assuming that n is a little larger than 1, (4) is obtained. From Fig. 2, it is seen that (1) is applicable. The values of n and k given in Table 1 are independent of the initial pressure.

The $x \sim t$ and $x/t \sim \frac{1}{t} \log \frac{a-x}{a}$ curves for cupric oxides treated at various temperatures are shown in Figs. 3 and 4, respectively and the values of n and k are given in Table 2. Both of them decrease with the increase of the temperature of treatment, n tending to 1.00.

Assuming that the rate-determining process is the diffusion of hydrogen into cupric oxide, the velocity formula (1) can be derived and the reaction between hydrogen and cupric oxide is well explained.

著者はさきに水素の壓力減少を靜的に測定することにより、水素による酸化銅の還元速度を追跡し、この反應が自觸的に進行することを見出し、第1報⁽¹⁾及び第2報⁽²⁾として報告した。然るに、この様な自觸的な經過は、酸化銅を高温度で熱處理し、充分に半融(sinter)したのものについてのみ見られるもので、低温で作つた活性の強いもの、又はその處理温度が低く、半融が充分でないものについては、自觸的な經過は認められず、水素壓の減少速度は時間と共に一樣に小さくなることを見出し、種々の温度で熱處理を施した試料について同様な實驗を行い、第4報⁽³⁾としてこの様な經過と處理温度との關係とを定性的に論じた。本報では低温處理の酸化銅を用いた場合の水素壓の

減少速度を表わす速度式を提出し、この様な酸化銅と水素との相互作用について考察しようと思ふ

實 驗

實驗裝置及び方法は第1報及び第4報で述べたものと全く同様である、56.5cc.の反應管中に試料酸化銅を封入し、之を約300°Cで充分に排氣した後、反應温度に2時間保ち、適當な壓力の水素を導入して反應を開始する。反應によつて生成した水は、反應管に接近してつけてある側管をドライアイスで冷却し、凝結させることによつて系より除き、氣相中に残つている氣體の壓力を反應管に接続したガラス製液條壓力計によつて測定し、反

應の進行状態を追跡した。酸化銅は一實驗を終る毎に反應管中に乾燥空気を導入し、再酸化して繰返して用いた。

酸化銅は低温で作つた活性の強い酸化銅を種々の温度で熱処理することによつて半酸化したものを用いた。即ち沸騰した1N硝酸銅水溶液に1N苛性カリ溶液を滴加して生ずる沈澱を洗滌して K^+ 及び NO_3^- イオンを除き、100°C で乾燥し、粉碎して150メッシュに下として貯蔵する。この様にして得た黒褐色の酸化銅を、夫々518°, 614°, 660°, 713°, 及び808°C で空気で5時間加熱し、冷却した後再び粉碎して用いた。得られた酸化銅は、處理温度が高くなる程見掛の比重は大きくなり、又その色も低温のものは褐色を帯びているが、高温のものは灰色が強くなつてくる。このことは明かに熱處理によつて酸化銅の表面及び内部構造が變化を受けることを示し、又高温で處理したものの程多孔性を減ずることがわかる。

水素は2%苛性カリ水溶液を電解して得たものを苛性カリ、白金石棉、五酸化燐上を通して精製したものをを用いた。

實 験 結 果

種々の温度で處理した酸化銅と水素との相互作用は高温では互にほぼ同様な経過を示すが、120°C では熱處理の影響が著しく現れることを第4報

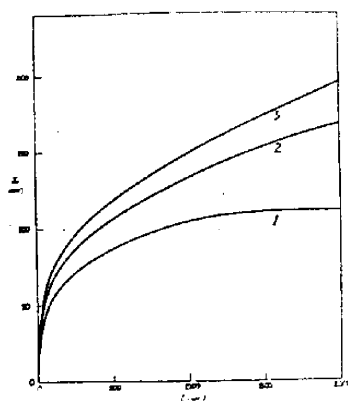


Fig. 1 The $x-t$ curves with various initial pressures for cupric oxide treated at 614°C. No. 1, 111.5mm; No. 2, 175.5mm; No. 3, 232.3mm.

で見た。従つて先づ614°C で處理した酸化銅に就て水素の初壓を變化させて120°C で行つた。その結果を第1圖に示す。圖は縦軸に水素壓の減少 x (mmHg) をとり、横軸に時間 t (sec) をとつて圖示したものである。水素壓の減少速度が次式で表わされるものとする。

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x^n} \quad (1)$$

こゝで a は水素の初壓、 k 及び n は何れも恒溫では酸化銅の處理溫度によつてきまる恒數で、 n は1よりも僅かに大きな値であるとする。(1) を積分して $t=0$ のとき $x=0$ とおくと次式が得られる。

$$kt = a^n \ln \frac{a}{a-x} - na^{n-1}x + \frac{n(n-1)}{2} \frac{a^{n-2}}{2} [a^2 - (a-x)^2] - \dots + (-1)^k \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!} \frac{a^{n-k}}{k} \times [a^k - (a-x)^k] + \dots \quad (2)$$

この式は無級級數であるが $\frac{a-x}{a} < 1$ のときは收斂する。今の場合には明かに $a-x < a$ であつて、この條件を満している。更に n が1より僅かに大きな數であるならば、(2) の右邊の第3項以下を無視することが出来る。従つて(2)は

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{n}{a} \frac{x}{t} + \frac{k}{a^n} \quad (3)$$

となる、更に(3)を書換えると

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{0.4343n}{a} \frac{x}{t} + \frac{0.4343k}{a^n} \quad (4)$$

となる、従つて $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ と $\frac{x}{t}$ とは直線關係にある筈である。第1圖の結果について x/t を縦軸、 $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ を横軸にとつて圖示すると、第2圖が得られる。明かに實驗結果は(4)を満足す

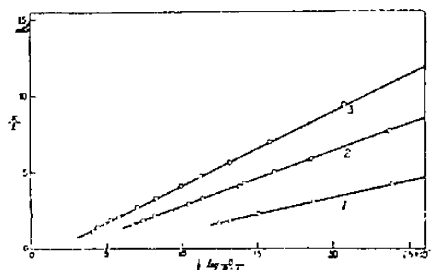


Fig. 2 The $x/t-1/t \log a/(a-x)$ curves for cupric oxide treated at 614°C.

ることがわかる。この直線の傾斜から n が求められる。又直線が横軸を截る点は k/a^n に等しいから、 a と n の値より k を知ることが出来る。上の實驗結果について計算すると第1表の様になる。

Table 1 The values of n and k for cupric oxide treated at 614°C.

No.	Temperature of treatment (°C)	Initial pressure a (mmHg)	$\frac{0.4343 n}{a}$	n	$\frac{k}{a^n}$	a^n	k
1	614	111.5	4.307×10^{-3}	1.10	4.15×10^{-4}	178.6	7.41×10^{-2}
2	"	175.5	2.768×10^{-3}	1.11	2.37×10^{-4}	309.8	7.33×10^{-2}
3	"	232.3	2.078×10^{-3}	1.11	1.46×10^{-4}	423.0	6.18×10^{-2}

期待した様に n は 1 よりも僅かに大きく、初壓に無関係に一定であることがわかる。 k も亦初壓に

無関係であった。これらの結果について x/t に対して $1/t \log a/(a-x)$ を図示すると第 4 図が得られる。何れの場合にも直線が得られ、従つてその速度は (1) によつて表わされることがわかる。これらについて n 及び k を求めた結果を第 2 表に示す。

n 及び k は何れも酸化銅の処理温度で定まるのもで処理温度が低い程それらの値は大きいことがわかる。 n の値は 1 よりも僅かに大きい、808°C で処理したものではその値は 1.00 になる。

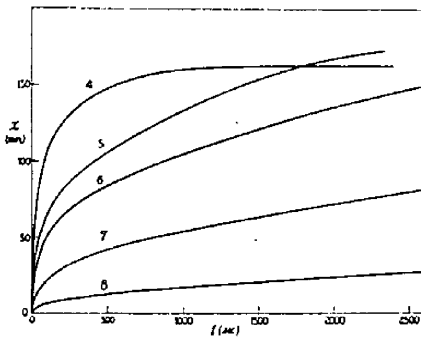


Fig. 3 The $x-t$ curves for cupric oxides treated at various temperatures. No. 4, 518°; No. 5, 614°; No. 6, 660°; No. 7, 713°; No. 8, 808°C.

考 察

固体酸化銅と水素とが反應するとき、次の様な過程が順次起るものと考えられる。(i) 気体水

無関係にほぼ一定であると考えられる。

次に処理温度の異なる酸化銅について 120°C で初壓をほぼ一定として同様な實驗を行つたその結果について $x-t$ 曲線を第 3 圖に示す。

処理温度が高い程半融が強く起り水素の減少速度は小さくなる。圖には示していないが 847°C で処理したものは水素導入後 2 時間放置しても何等變化は認めら

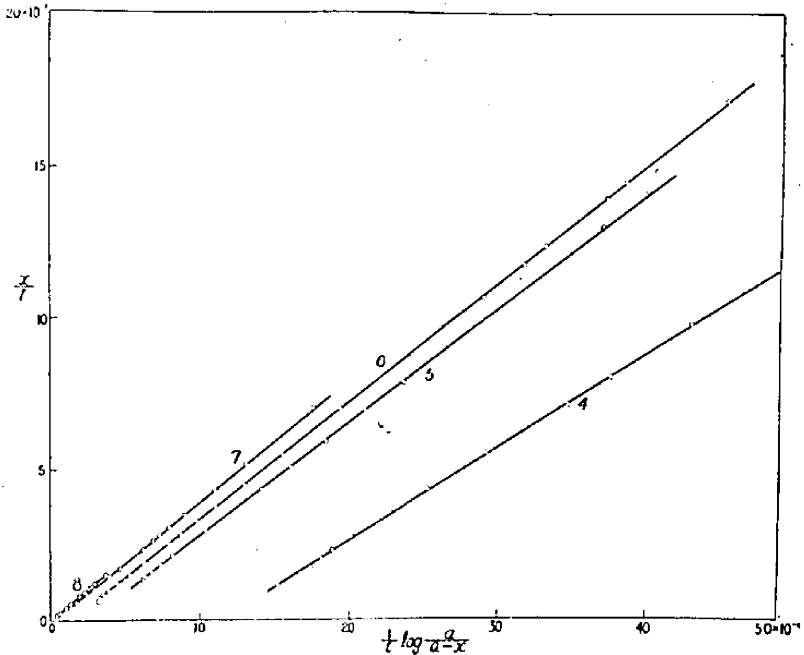


Fig. 4 The $x/t \sim 1/t \log a/(a-x)$ curves for cupric oxides treated at various temperatures.

Table 2. The values of n and k for cupric oxides treated at different temperatures.

No.	Temp. of treatment (°C)	Initial pressure a (mmHg)	$\frac{0.4343 n}{a}$	n	$\frac{k}{a^n}$	a^n	k
4	518	163.0	3.192×10^{-3}	1.20	11.91×10^{-4}	451.5	5.13×10^{-1}
5	614	175.5	2.768×10^{-3}	1.11	2.37×10^{-4}	309.8	7.33×10^{-2}
6	660	176.0	2.607×10^{-3}	1.06	1.28×10^{-4}	240.0	3.07×10^{-2}
7	713	176.4	2.488×10^{-3}	1.01	0.28×10^{-4}	185.8	5.20×10^{-3}
8	808	177.6	2.457×10^{-3}	1.00	0.07×10^{-4}	177.6	1.24×10^{-3}

素の酸化銅への吸着。(ii) 吸着水素の酸化銅内部への拡散(吸収)。(iii) 酸化銅と吸着水素との反応。(iv) 反応によつて出来た水の脱着。之等の過程の中何れが律速段階であるかということの判別することは困難である。(i) 及び(ii)の過程は一般に収着と呼ばれるもので、第4報で用いた吸着なる語は明かに(i)及び(ii)の過程を總稱したものである。

第4報で見た様に、活性酸化銅と水素との間の作用では、収着と反応との過程は段階的に區別されるのであつて、その壓力減少～時間曲線には屈折点が現われ、その前半は収着過程を示すものと考へられるのである。本実験で観察したのはこの収着過程の部分である。Hoskins and Bray⁽⁹⁾は酸化銅に対する一酸化炭素の吸着速度を76°Cで測定した。その結果によると、一酸化炭素の壓力は最初急激に減少して可逆的な van der Waals 吸着が起るが、次いで測定可能の速度で拡散が起る。拡散の後酸化銅と一酸化炭素との間には非常に緩徐な反応が起つて系の壓力は徐々に増加する。彼等の研究は本実験とは多少條件が異なるが、水素と一酸化炭素との挙動はほぼ同様と考へられるから本実験に於ても同様に、van der Waals 吸着、拡散が起り、然る後反応が起ると考へられる。更に彼等の用いた酸化銅は、本実験と同様に銅イオン水溶液にアルカリを加えて得たものを熱処理を施さず、そのまま用いているから、非常に活性の強いものであり、又その吸着温度も本実験に比して低いから、van der Waals 吸着は本実験よりも遙かに強いものと思はれる。之に反して拡散は温度が高い程大きい筈であるから、本実験で観察される水素の減少は主として拡散によると考へてもよいであらう。實際この様な固体と気体との相互作用では單なる吸着だけでなく、主として溶解が起

つている場合も認められて居り、例えば鮫島氏⁽⁹⁾は活性炭による二酸化炭素の吸着速度を測定し、その大きな吸着が單なる表面現象でなく、氣體が多孔性の空間格子中に溶解するためであると報告しているのである。

以上の様に固体内部への拡散の過程が全速度を支配するものとして水素の減少速度を表わす式を導いてみよう。水素の吸着は速かに平衡に達するが、この温度ではこの吸着は不可逆であること⁽⁹⁾から、吸着水素と酸化銅との間に一種の化學結合を生じて、表面錯化合物を作るものとする。故に水素が固体内部へ拡散して行くためには、この様な錯化合物の層の中を通過しなければならぬ。錯化合物は酸化銅よりも一層密であると思はれるから、拡散に對して一種の抑制作用が現れるであらう。又錯化合物の層の厚さは水素の減少量 x に比例するから、 x が大きい程抑制作用が強くなる。抑制作用の實際の大きさはわからないが、 x^n に比例するものとしよう。一方拡散の速度は酸化銅表面上の水素の濃度に比例するが、この濃度は單位表面上の水素で蔽われている割合 σ に比例する。故に速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{\sigma}{x^n} \quad (5)$$

とすることが出来る。表面への吸着が小さいとすると、 σ は $a-x$ に比例するから、(5) は

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x^n} \quad (6)$$

となり、(1) と一致する。

以上の様に考へると、 n 及び k が酸化銅の處理温度によつて強く影響されることは當然であると思はれる。低温で作つた活性の強い酸化銅は、觸媒化學的に見ると、表面は粗であり、固体内部には多くの格子欠損がある。この様な場合には、明

かに n 及び k は大きくなると考えられるが、半融によつて格子欠損が減ると、 n 及び k が小さくなる事が期待される。窪川氏⁽⁶⁾は加熱白金線上に於けるメタンの分解速度を研究し、(1)と全く同じ形の速度式を提出した。彼の式に於ける n は觸媒上の活性中心の活性度が一様でないことによつて導入されるもので、従つて半融により n が減少して 1 に近づくことが期待されるものである。窪川氏の式と本實驗に於ける (1) とは物理的意義は多少異なるが、不均一接觸作用と收着現象との間には相關*係があることから、(1) に於ける n も亦窪川氏の指摘したと同様な意義をもつと考へてよいのではなからうか。

第4報で報告した様に、本實驗で用いた種々の酸化銅を 160°C 以上で水素と反應させると、最初收着平衡に達する迄の部分の後に、之よりも速度の大きい反應の部分が見られるのであるが、然しこの反應は自觸的には進行しないのである。Langmuir⁽⁷⁾は固体が反應に關與するときの反應經過を熱力學的に考察し、反應物質と生成物質との界面で反應が進行するとき、その經過は自觸的となるが、反應物質と生成物質とが固溶体を作る場合には自觸的とはならないことを指摘した。第1報で報告した様に高温度で處理したものは前者の様な機構によつてよく説明することが出来た。然しこの反應が自觸的に進行しない場合でも必ずしも固溶体が出来るとは限らないのであつて、第2報で考察した様に、酸化銅上の反應核が非常に多く、反應の開始と同時に結晶粒子が直ちに生成物質で蔽われる場合には、反應が反應物質と生成物質との界面で進行していてもやはり自觸的とはならないのである。この様な反應核は固体表面の隅や稜にある活性中心であると考えられる。低温度で處理した酸化銅はこの様な活性中心は非常に多いと考えられ、従つて反應は自觸的にならないことが期待される。又高温度で處理するに従つて活性中心は次第に消滅し、終には表面上の反應核は充分疎になり、その成長は互に單獨で進行する様になつて反應は自觸的になるであろう。このことは第4報の實驗結果とよく一致している。こゝ

で注意しなければならないことは反應がこの様に進行している場合にも (1) と同様な速度式が導かれるということである。第2報で述べた様に結晶粒子が生成物質で蔽われると、反應速度は水素の壓力に關して一次にならねばならぬ。生成した水の吸着が強く、そのため反應は x^n に逆比例する様な抑制を受けるものとする、その速度式は (1) と同一の形になる。實際本實驗でも途中で水の生成が認められるのであつて、この様な反應の起る可能性も考えられるが、以上の實驗結果だけから、之と收着過程とを區別することは困難である。

要 約

1. 種々の温度で熱處理した酸化銅による水素の收着速度を靜的に水素の壓力を測定することにより追跡した。

2. 120°C に於ける水素壓の減少速度は

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x^n}$$

で表わされる。 n 及び k は酸化銅の處理温度によつてきまり、何れも處理温度の高い程小さくなる。

3. 水素の減少速度は内部への擴散によつて支配されるものと考えて速度式を導いた。

文 献

- 1) 長谷川繁夫, 物理化學の進歩, 17, 46 (1943).
- 2) 長谷川繁夫, 同誌, 17, 153 (1943).
- 3) 長谷川繁夫, 同誌, 19, 132 (1945).
- 4) W. M. Hoskins and W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1454 (1926).
- 5) 鮫島實三郎, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 2, 1 (1929).
- 6) 窪川眞男, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 11, 180, 251 (1937).
- 7) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2263 (1916).