反 応 中 の 吸 着 測 定*

—触媒反応の作用状態の様相を調べること—

土 屋 晉**

1. 反応中の吸着測定の意義

不均一触媒反応において広く行なわれている速度論的取扱いに、Langmuir-Hinshelwood 的取扱がある。これは反応分子、原子の吸着を Langmuir 吸着と仮定し、反応物の分圧と生成物量の測定から反応速度式を求めるものであって、工学的整理のためにはすこぶる有用な方法であろう。しかし、このようにして導かれた速度式から反応中の触媒表面状態を推定したり、反応機構を論じたりすることには問題がある。たとえば、

のように進行する反応を考えてみよう。いま仮りに、速度式が実験的に、

$$r = k p_{XY} p_Y^{-1} \quad (2)$$

で表示できたとする。早速次のようなスキームを考えて、Langmuir-Hinshelwood 的速度式を求めて反応機構を考えてみよう。

いま、②の過程が律速段階であるとすれば、

$$r = k \theta_{XY} = k K_{XY} p_{XY} / (1 + K_X p_X + K_Y p_Y + K_{XY} p_{XY}) \quad (3)$$

もし、ここで、Yの吸着が強かったとすれば、

$$K_Y p_Y \gg 1 + K_X p_X + K_{XY} p_{XY}$$

したがって、(3)式は(2)式になる。

また、③の過程が律速段階であるとすれば、

$$r = k' \theta_X = k' K_X' p_{XY} / (1 + K_X' p_X + K_X' p_{XY} / p_Y + K_{XY}' p_{XY}) \quad (4)$$

もし、ここで、ごく少しの触媒表面しか吸着種で覆われていないとすれば、

* 昭和40年9月11日 受理

** Susumu Tsuchiya 東京工業大学 資源化学研究所

*** Langmuir-Hinshelwood 的取扱いをして反応を吸着律速、表面反応律速、脱離律速等に分類している本もあるようであるが、これはあくまで見掛け上そうだったということであって、本当にそうであるというのではない。

$$K_Y' p_Y + K_X' p_{XY} / p_Y + K_{XY}' p_{XY} \ll 1$$

したがって、この場合も(4)式は(2)式になってしまう。つまり、律速段階が②③と異なる過程であるにもかかわらず、実験的には得られる速度式表示は(2)式のように同一になりうる。このように、Langmuir-Hinshelwood 的速度式が実験結果と一致したとしても、それからだけでは反応の律速段階や反応中の吸着状態を論ずることは問題があることがわかる***。これは、Langmuir-Hinshelwood 的取扱の場合、触媒の反応中の吸着状態をまったく測定せずもっぱら仮定に頼ったためである。では単独吸着を測定し、それをもととして反応中の吸着を推定したらどうであろうか。前述の場合でいえば、分母の各項の大小を単独吸着実験の結果から推測しようというわけである。しかし、たとえば図1に示すように、メタノール合成触媒上における水素の吸着は一酸化炭素の共存により著しく増加するし、一酸化炭素の吸着も水素の共存により促進される¹⁾。また、アンモニア合成触媒上でも、水素共存下での窒素の吸着促進が報告¹¹⁾されている。これらの結果からみて単独吸着の知見から反応中の吸着を推定することは危険であることがわかる。

一般に吸着が起こると、そのために表面の性質が変化するというわれている。仕事関数、吸着熱などが変化するいわゆる「誘起不均一性(induced heterogeneity)」である。また酸化触媒などでは、還元性の反応物にさらされて表面から酸素が抜けてしまい異なった物質にな

図1 水素吸着に対する一酸化炭素追加の影響 (250°C)¹⁾

L, M, N, Q, R: 水槽 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$: 連結管
図2 反応の水槽模型

図3 反応速度およびメタノール吸着量の圧依存性*

図4 酢酸分解反応中の反応速度と吸着量の圧依存性*

ることすら考えられる。つまり反応中の触媒の表面の性質は裸のそれと異なっているわけであって、Langmuir-Hinshelwood 的取扱いでいえば、一定であると考えた吸着平衡定数や速度定数が、被覆率によって変化するというのである。

単独吸着の代わりに混合吸着の結果を使ったらどうであろうか。共存ガスの影響が測定できる点は確かに好都合であるが、その測定結果の意味するものはかなり異なったものである。図2のような水槽模型を考えてみよう。混合吸着の場合、系は平衡であるから水槽 L, M, N, Q, R の水位は等しく、 μ_{eq} の高さにあるが、反応中に

は、もし、連結管 γ がきわめて細い（つまりその素反応過程が律速段階であれば）ならば L, M, N の水面は、 μ_{eq} よりも高く、Q, R のそれは、 μ_{eq} よりも低くなっているわけである。すなわち、前述の③が律速の例でいえば、①②④は部分平衡になっているから、 $X(a)$ は、 $X(g)$ とは非平衡で、 $X(a)$, $Y(g)$, $XY(g)$ の間には平衡関係がある。したがって、 $X(g)$, $Y(g)$, $XY(g)$ の間に平衡関係がない限り、 $X(a)$, $Y(a)$ は、 $X(g)$, $Y(g)$, $XY(g)$ の平衡混合吸着状態とは異なったものとなっているということである。

このように、反応中の触媒表面の吸着状態は反応にあずかる個々の物質の単独吸着や混合吸着の場合の吸着平衡から類推し得るものとは限らず、律速段階の位置によって著しく影響される。したがって、どうしても反応中の吸着状態を調べなければ反応機構に関する真の知見は得られないということになる。

2. 反応中の吸着測定の実例と特徴

このように、反応中に吸着を測定することは重要であるが、これがはじめて登場したのは1957年¹²⁾のことで、田丸により銅触媒による酢酸の分解反応⁶⁾に適用された。その後、いろいろな系で、いろいろな手段方法により、いろいろな研究者達^{1, 4-21)}により行なわれ今日に至っている。

この反応中の吸着測定の方法にはいくつかの特徴があるので、それらについて実例をあげながら以下に述べる。

1) 触媒表面上の反応中の吸着状態を測定すること
メタノール分解反応の速度式は従来零次反応速度式

$$r = k \quad (5)$$

であると報告されてきている。Langmuir-Hinshelwood 的に考えれば、これは、

$$r = k K_X p_X / (1 + K_X p_X + \sum K_i p_i) \\ \approx k \quad (K_X p_X \gg 1 + \sum K_i p_i)$$

すなわち、触媒上のある一種類の吸着種 (X) の吸着が強く、それが反応する過程が律速段階であるとして説明されるが、その吸着種が何であるかはわからない。ところが、実際に反応中の吸着を測定してみたところ、図3に示したように、反応の比較的初期のメタノールの分圧の高い領域では、触媒表面はほとんど全部メタノールによって覆われており、反応時間の経過などによって原系メタノール分圧が低下すると、反応次数は零次よりはずれてくることがわかった¹⁶⁾。

* 文献¹⁶⁾のデータを再プロットしたもの

また、タンダステン上のアンモニア分解反応は、典型的な零次反応であり、それは反応中触媒表面がアンモニアで完全に覆われているためである、と教科書などにも説明されている。(吸着窒素が飽和吸着し、その脱離が律速であるとする考えも、合成反応において窒素の吸着が律速であるとする説から容易に考えられるものであるが、それは同位元素を使った実験で、アンモニア(NH_3)の方が重アンモニア(ND_3)よりも早く分解するという同位元素効果が認められたことから受け入れられなかった)。しかし、実際に反応中に吸着を測定してみると、水素は窒素と化合していると否にかかわらず、全く吸着しておらず、窒素だけが、それも触媒全表面を覆う量の数倍収着* していることがわかった。そして同位元素効果は、そのような型で収着した窒素の窒化物層の厚さに帰因するものであると考えられた⁹⁾。

2) 触媒の活性領域の面積を算出すること 触媒表面全部が等しく反応に関与するものであるという保証はない。また吸着化学種すべてが直接反応経路上にあり有効に働く保証もない酸分解反応においては、図4に示すように反応中の吸着が変化しても、反応次数が零次であるという報告⁹⁾がある。そして触媒表面には圧力に依存する吸着と依存しない吸着とがあり、圧力に依存しない吸着の部分のみが反応に有効であるためであると説明している。すなわち、触媒表面の一部分だけが反応に活性であるというわけで、この部分の吸着の反応速度に対する影響を調べれば、これから、触媒表面の活性な領域の面積を概算することができる。さらに、後述の放射線法もこの有力手段たり得よう。

3) 反応系を動的に取扱うこと 反応中の吸着の測定はとりもなおさず反応中の各吸着種のケミカルポテンシャルの測定のことである。図2のような水槽模型を考えたとき、いまもし、 L, M, N, Q, R が平衡にある際に、急に R の水位(ケミカルポテンシャルに相当する)を下げたとする。このとき、 Q がすばやく応答するのに、 L, M, N がほとんど応答しなかったとすれば、 γ の連結管は細い(すなわち、ポテンシャルカスケードはこの過程にある)と考えられる。つまり、この操作により、律速段階の位置がわかるわけで、これは反応中、反応条件の一つ(たとえば分圧)を急にかえたとき、吸着量、分圧などがどのように応答するかを調べることにによりなされる。

鉄系触媒によるアンモニア合成反応の律速段階は、従来、窒素の吸着過程である、つまり、吸着窒素は生成系のアンモニアと平衡にあると考えられてきた。ところが図5に示したように、水素、窒素、アンモニアが平衡になっている系から急激にアンモニアを除去しても吸着窒素量は変化しなかった。このことは窒素の吸着過程がそ

図5 180°Cにおけるアンモニア合成反応中の吸着¹⁰⁾

図6 混合吸着平衡系に対するメタノール除去効果¹⁰⁾

れほど遅いものではないことを示している¹⁰⁾。また、メタノール合成反応における反応中の吸着種の大部分は律速段階より原系側にある表面化合物であると考えられた¹⁰⁾。図6に示したように水素、一酸化炭素、メタノールが平衡になっている系から急激にメタノールを除去し合成反応を行なったところ、気相水素量にはすばやい変化は認められなかったが、分圧で表わした気相水素量には急変がみとめられるが、これはトラップを流体窒素に浸すことによって、その部分の見掛け死容積が大となったためであろう。水素吸着量には割合すばやい変化が認められ、吸着量にごく少しの減少がみられた(この減少量はの場合生成メタノール量に一致した)。この結果は反応中の吸着種のうち、律速段階よりも生成系側にある吸着種(たとえば吸着メタノール)の濃度が小でそれ

* 原文は uptake であるが適訳がないので「収着」とした。

図7 反応装置（反応中の吸着測定装置の1例）

が脱離したことを示唆しており¹⁹⁾、前述の考えを消極的に支持するものである。

以上の二例は、水槽模型でいえば、それぞれ、前者は連結管は意外に太かった、ということに相当し、後者は水槽の容積は小さかった、ということに相当しよう。

4) 全反応をそれを構成するより簡単な反応にわけてそれらを測定し分圧と吸着量の関数として取扱うこと

この基本的理論は十数年前に堀内によって提唱されたものであるが、その応用事例は近年までなく、田丸¹³⁾のアンモニア合成反応を窒素の吸着過程と、吸着窒素が水素と反応する過程とにわけ、そのおのおのの速度を測定し、低温高压では前者が、高温低压では後者が律速段階となると報告したものが最初である。

近年触媒の活性、選択性の一般則の研究が流行してきているが、現在のように反応を総括的にみるのでは大した成果は期待できないと思われる。むしろ全反応を素反応にまで分けて、各過程において触媒の活性、選択性を調べ全反応に組みあげてから一般的に比較考察するのがあるべき本来の姿であろう。

3. 実験方法

反応中の吸着測定の方法にはいくつかあり、それぞれ特徴がある。以下それらについて解説する。

3.1 容量法

この方法は田丸の方法ともいわれており、反応中の吸着がはじめて測定されたのがこの方法であることでもわかるように比較的取付きやすい方法で、測定例^{6-13, 15-21)}

* バイレックスと硬質ガラスの直接接合製品もある。

** 鉄粉の方が細工は容易であるが力は弱い。

*** 軽くつくれば、数気圧の水銀柱の圧力下でも働くが、反応気体が凝縮しやすいものであると弁が密着して働かなくなることがある。

もかなりある。要点は、触媒を比較的多量に用い、反応速度の遅い条件下で閉じた循環系で測ることである。所要触媒量は、表面積、反応装置の規模、分析感度などから概算する。

装置 使用装置は図7に示したような恒容閉鎖循環系と分析系とからなるものがよい。ストップコック(A)をあけ水銀留め(Q)を調節することにより、圧力計の右柱上端を常に一定レベル(a)に保ち、循環系の容積を一定にすることができる。反応管(R)はバイレックス製*で温度は反応管内筒に挿入された熱電対(T.C.)で測定、自動調節されている。気体循環ポンプは作動時に反応系の体積が変化するものや、また油、金属などが直接反応気体に触れるものは好ましくない。通常用いられているものは、軟鉄(Fe)**をガラスに封入したピストン(P)が電磁石(M)の電流の断続につ

れて上下に動き、弁(V)***の作用と相まって気体を循環させるものであるが、流速は1l/min. 位まで出すことができる。シリンダーの上下端には緩衝のため石英ウール(あるいはテフロン片(W))がつめてある。反応中はストップコック(I, J, B, C, D, M, N)はそれぞれ閉じてある。流速はストップコック(K)を閉じて、ストップコック(I, J)の間に流速計をとりつけて測定することができる。

操作法 既知量 V_B の反応気体をあらかじめ真空中に引いた反応系に導入し、循環ポンプで気体を循環させながら、時間とともに循環気体の組成や圧力を測定し、死容積を考慮してそれぞれの循環気体量 V_A を求め、 V_B と V_A の差から吸着量を求めればよい。反応生成物をトラップで反応系より除く場合はそれも考慮して計算する。循環気体の組成や圧力は本来連続的に測定することが、また循環速度は反応速度に比べて十分大きいことが望ましい。実際問題として連続測定は難しいので、適当な時間をおいて一時循環をとめ圧力を測定し、ストップコック(E, F)を閉じ、ストップコック(M, N)の間に分析用試料を採取して分析を行なう。試料の量は反応を継続して測定するためにもできるだけ微量であることが望ましい。吸着量計算のときはもちろんこの分も補正する。

分析 循環気体や生成物の分析は簡便で試料が微量ですむ点からもガスクロマトグラフィーが適当であろうが、質量分析計、熱伝導度セルなども系によっては有用であろう。ガスクロマトグラフ分析において、沸点に差がありすぎるため、1本のカラムで数種の物質を同時に分離して分析することが不適当な場合には、2本のカラムを直列に使用する村上方式²⁾を用いるとよい。また反応系が大気圧より低いときの分析用試料採取はテブラ

ーポンプ (T. P.) の助けを借りるか、または直接定量コックを利用して採取分析するのがよい。

注意 容量法によって求めた反応中の吸着量は物質収支から求めたものである。水素吸着量がいくら、一酸化炭素吸着量がいくらといっても、それらがお互いに化合して吸着しているものか単独で吸着しているものかわからない。まして、予想される吸着種が2種類以上ある場合のそれらのおおの濃度をきめることはできない。たとえば、メタノール分解反応においては、反応初期には吸着している水素と一酸化炭素の吸着量の比がほぼ2であり、また一酸化炭素の吸着量はほぼ触媒全表面を覆う量に相当したので、 CH_4O すなわちメタノールが飽和吸着しているものであると推論した¹⁵⁾。またメタノール合成反応においては、水素と一酸化炭素の分圧の比を大幅に変化させても、その吸着量の比はほぼ一定値1.5であったので、実験式 CH_3O の物質が吸着しているものと推論した¹⁶⁾。このように、容量法においては物質収支から求めた吸着量は総括的なものであるために、その化学種をきちんと決めることに難点がある。この点については赤外吸収その他の分光学的方法の利用が要請される。

3・2 ガスクロマトグラフィー法

これはガスクロマトグラフィーの分離カラムの部分に充填剤の代わりに触媒を入れ、キャリアガスとして反応気体を用い反応にあずかる気体を試料とする方法である⁴⁾。不活性気体をキャリアガスとするパルス法といわれる方法は反応系の非定常状態を捕えるのに有用な方法で、村上の解説³⁾がある。

装置 装置は普通ガスクロマトグラフィーの場合と大差はない。異なるところといえば、通常の場合より温度が高い場合が多く、触媒層が長くなるため温度分布を均一にするのに苦勞することであろう。触媒反応の性質上、キャリアガスの精製には特に留意する必要がある。

操作法 実験条件としては反応速度の遅い条件が望ましく、反応物質が触媒層を通過する間に全部反応してしまわないような条件を選ぶ。触媒表面上では反応が定常的に進むような状態を保ち、カラムの入口から反応にあずかる気体を試料として入れその保持時間を測定すれば、反応中の吸着が測定できる。この場合出口ガスを同時に分析することによって反応速度をも知ることができるのが特徴である。

分析 出口ガスの分析は通常もう一つガスクロマトグラフをつないで行なうが、出口ガスを一度採取してから検知管などによって分析した例もある。

注意 この方法で測定される吸着は化学吸着の場合が重要であるが、常に測定できるとは限らない。吸着が可逆であること、すみやかであること、吸着の強さが

強くも弱くもなく適当な強さであることなどが必要条件である。それは、この場合の保持時間が、 $\Delta x/\Delta N$ に対応しているとしているからである。また、この $\Delta x/\Delta N$ が小であったという実験結果が得られても、それは、温度が下ると増加すべきものである弱い吸着によるものか、逆に減少すべきものである強くかつほとんど飽和している吸着によるものかの吟味も必要である。

この方法に対する批判としてガスクロマトグラフィーの分離カラムに充填した触媒によって反応物質が分離される懸念がある。また、触媒上で物理吸着と化学吸着の両方が起こっているときは物理吸着だけを測定していることになる場合がある、などがある。

3・3 その他の方法

重量法 容量法に対応するもので測定例もあるが¹¹⁾、圧力測定がしにくいこと、水素と窒素のように重量のかなり異なる物質の重量を同時に測定するのが困難なこと、ガスの流れに安定でかつ鋭敏に精秤できる適当な秤りがないことなどの理由で推薦できない。

放射線法 ニッケル上でのエチレンの水素化反応の例がある¹⁴⁾。 C^{14} エチレンを使用し、反応中の触媒表面の吸着エチレンの β 線を検出測定することによりその挙動を調べたものである。

分光学法 反応中の触媒上の吸着化学種を決定する最も直接的方法であるが、いまのところ報告例は一つ⁵⁾、それもごく定性的な内容のものである。それはこの化学種決定定量がかなりの専門知識を必要とし、また現在の時点では再現性、精度などの点で実験的にむずかしいためであろうが、将来は非常に有効な手段となり得るものと考えられる。

従来の分光学的な触媒上の吸着種測定法では、ただ単に触媒上に存在するというを検出するにすぎず、吸着種が反応に係るかどうかは少しもわからない。これでは有益な知見は得られない。反応に関与している物質を検出し、その温度、圧力、時間などによる作用状態の挙動を定量的に追究してはじめて有用な知見となるのである。

4. 本方法の問題点および注意

「反応中の吸着測定」を行なうに際し最も重要なことは、この方法が単なる新規な実験技術ではなくて、一つのフィロソフィーである、ということである。「反応中という作用状態」(working state)の様相を把握することが眼目であって、その手段(容量法であるとかガスクロマトグラフ法であるとかいった実験方法)は従属的なものである。(本法がはじめて登場したとき測定は容量法で行なわれたが、それは実験手段として容量法を利用したにすぎず、決して容量法イコール本方法では

ない)。したがって、その適用に際しては実験方法の特徴や限界を十分考慮しながら最も適切な手段を選び、かつ常にその立場や仮定をはっきりさせて考察しなければならない。2節で述べたように、その適用の仕方、程度

はさまざまであり、したがってまたその得られる知見の種類や程度もまちまちだからである。

以上「反応中の吸着測定」について記した。御参考になれば幸である。

使用記号

(a) : 吸着している	[—]	r : 反応速度	[mol/sec]
(g) : 気相にある	[—]	V_i : 気体 i の量 (S. T. P.)	[ml]
k, k' : 速度定数	[mol/sec]	Δx : 吸着量の微量変化	[mol]
K_i, K_i' : i 成分の吸着平衡定数	[mmHg]	μ : ケミカルポテンシャル	[cal/mol]
ΔN : 気相量の微量変化	[mol]	θ_i : i 成分の吸着被覆率	[—]
p_i : i 成分の分圧	[mmHg]		

文献

参考にするといもの

- 藤伊富長：触媒工学講座，1，227～229（1964）
- 菅孝男，戸田源次郎：同上，4，42～44（1964）
- Tamaru, K.: *Advan. Catalysis*, 15, 65～90（1964）
- 田丸藤二：触媒，2，485～487（1960）；化学と工業，17，50（1964）

引用したもの

- 1) Mars, P., Scholton, J. J. F. and Zwietering, P.: in "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis" (Elsevier Amsterdam 1960 p.66)
- 2) Murakami, Y.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 32, 316（1959）
- 3) 村上雄一：触媒，7，120（1965）
- 4) Nakanishi, J. and Tamaru, K.: *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1470（1963）
- 5) Tachibana, T. and Okuda, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 462（1963）
- 6) Tamaru, K.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 31, 666（1958）

- 7) Tamaru, K.: *Trans. Faraday Soc.*, 55, 824（1959）
- 8) Tamaru, K.: *ibid.*, 55, 1191（1959）
- 9) Tamaru, K.: *ibid.*, 57, 1410（1961）
- 10) Tamaru, K.: *Actes du deuxième Congr. Inst. Catalyse* (Edition Technip. Paris (1961) p.325)
- 11) Tamaru, K.: *Trans. Faraday Soc.*, 59, 979（1963）
- 12) 田丸藤二：第6回触媒討論会（1957）
- 13) 田丸藤二：触媒，4，30（1962）
- 14) Tompson, S. J. and Wishlade, J. L.: *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1170（1962）
- 15) Tsuchiya, S. and Shiba, T.: *J. Catalysis*, 4, 116（1965）
- 16) Tsuchiya, S. and Shiba, T.: *ibid.*, 投稿中
- 17) Tsuchiya, S. and Shiba, T.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 38, 1726（1965）
- 18) 土屋晋，斯波忠夫：触媒，4，27（1962）
- 19) 土屋晋，斯波忠夫：日化第17年会講演（1964）
- 20) 土屋晋，斯波忠夫：触媒，8，308（1964）
- 21) 土屋晋，斯波忠夫：日化第18年会講演（1965）

総説

希薄懸濁系における固体粒子の凝集機構*

吉 沢 昭 宣**

凝集現象の関連している分野としては気象学，衛生工学，薬学，生理学などがあり，化学工学においては汙濁，沈降澄清，水処理などの方面で広く凝集に関連した操作が行なわれている。特にコロイド化学では古くから凝集の研究³⁵⁾が行なわれ，粒子の安定性や凝集機構について多数の報告^{31, 35, 58, 78)}がある。このように多方面に関連のある現象であるが，定義がはっきりしないまま「凝集」と呼んでいることが多く，誤解を生じている点もある。

ここで私見を加えて「凝集」と呼ばれている現象の内容を分類し⁴¹⁾，簡単に定義しておきたい。

A 凝集 (coagulation) : 粒子間ポテンシャルが支配的な役割を有する場合。粒子は直接に接触するか，またはごく近傍にある。secondary minimum^{66, 78)}によるものを除き，凝集力強く，非可逆的。

B 集合 (flocculation) : 粒子間を結合する物質が支配的に作用する場合。高分子電解質や加水分解生成フロックなどによることが多い。凝集力弱く，可逆的。

この総説ではAの凝集について述べるが，粒子が接近

* 昭和40年10月9日 受理

** 東京大学工学部化学工学科