



Title	低圧ガスの吸着による固体觸媒の研究(第五報)：純鐵及びアンモニア合成用鐵觸媒に對する水素吸着に就て
Author(s)	管, 孝男; KWAN, Takao; 伊豆, 都紀 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 6, 28-35
Issue Date	1950-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22411
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P28-35.pdf



低圧ガスの吸着による固体觸媒の研究 (第五報)*)

純鐵及びアンモニア合成用鐵觸媒に對する水素吸着に就て

Research on Solid Catalysts by Means of Gas Adsorption at Low Pressure. Part V
Adsorption of Hydrogen on Pure Iron or NH_3 Synthetic Iron

(昭和 23 年 12 月 20 日受理)

管 孝 男, 伊 豆 都 紀
Takao Kwan and Toki Izu.

緒 言

著者等は固体觸媒面に於ける活性點の物理的性質を明かにする目的で、水素の等温吸着を觀測し之を統計力學的にしらべて來た。即吸着量のなるべく少いところで、實測の等温吸着から與へられる吸着熱を等温吸着の統計力學的表式に入れ、算出せられる吸着率 θ と平衡壓 P との關係 θ/\sqrt{p} を、B. E. T. 法によつて決めた觸媒表面積に、單位面積に就いて 10^{15} ケ程度の水素原子を從容し得る座席があるとして與へられる θ/\sqrt{p} と比較すると、實施されたニツケル、コバルト及白金の各觸媒では、兩者が θ の小さいところで殆んど一致し、これ等の金屬面にある結晶格子の各金屬原子は、何れも水素原子の座席として物理的に同等なものであることが示された。^{**)}

この報告はアンモニア合成用鐵觸媒のやうに、アルミナ及び酸化加里を少量含む混合觸媒に就いて、水素等温吸着の同様な研究から表面の性質をしらべることを目的とする。

²⁾ Brunauer 等によると、炭酸ガスその他のガスの合成觸媒に對する吸着實驗から表面の約60%が酸化加里によつて覆はれて居る。我々は純鐵及びアンモニア合成觸媒 (*I. G.*) に對する炭酸ガスの吸着を低壓で觀測したが、後者では吸着率の可なり大きいところまで不可逆吸着がおこり、それ以後の吸着で始めて可逆的になるが前者純鐵では實測範圍内で可逆吸着のみが進行し、炭酸ガス吸着に關して兩者の性質が非常に異つて居ることを認めた。³⁾ 若し Brunauer 等の指摘するやうに酸化加里が表面の大部を覆い附近の鐵原子を活性化して居るものとすれば、水素吸着の統計力學的研究に於て純鐵と合成觸媒とでは、いろいろの點で差異あることが豫期され、従つて合成觸媒に於ける助觸媒の作用も明確になつてくるものと思はれる。

*) 觸媒研究所報告 第 42 號

1) 管, 伊豆; 「觸媒」 4 (1948) 38, 44, 5 (1949) 43, 56.

***) この結論は明かに「活性中心説」の立場からは説明出來ない。この假説の提唱者である H. S. Taylor とその協同研究者等は最近活性中心の物理的意義には觸れず、専ら觸媒面が不均一であることを強調して居る。(本誌, 抄録, 参照) この不均一性といふことが異種の結晶面にある各金屬原子を指すものか、或は結晶の突端陵等にある“extra lattice atom”を picture として居るものかはつきりしない。

2) Brunauer and Emmett; J.A.C.S., 64 (1940) 1732.

3) 管: 近日發表豫定

以下これ等の點を吟味するために純鐵及びアンモニア合成觸媒に就て、試料の表面積、水素の等温吸着及び吸着熱の吸着率による變化等を觀測し統計力學的考察を行つた結果に就いて述べる。

試料及び測定装置

鐵；一東京化學藥品株式會社の純四，三酸化鐵を 2g とり 500±50°C の溫度に保ち常壓の水素を流して約一週間還元した後 U 字式トラップのついた約 50 cc のテレックス製反應器に封じ込み約 10 cm Hg の水素壓の下に同溫度で靜止的に還元を續けた。その間 U 字管は常に液態酸素に浸しておき生成した水を凝縮させた。このような狀況では最初の 24 時間で約 1 cc *N.T.P.* 程度の水素壓の減少が認められるが次第に遅くなり遂にはマクレオド壓力計で測り得る誤差範囲内、即ち 24 時間放置しておいて水素量の減少が 0.001 cc *N.T.P.* 以下になるのに約 6ヶ月を要した。

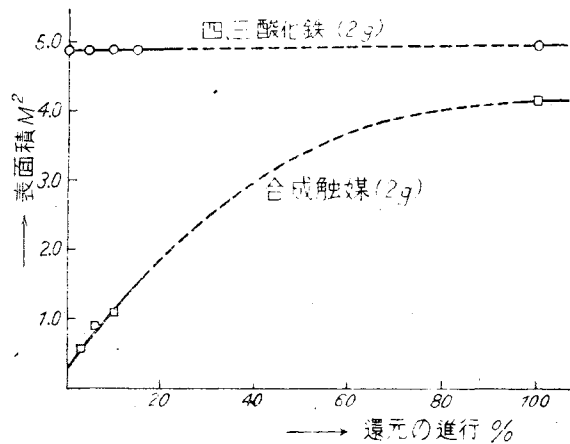
アンモニア合成觸媒；一 *I. G.* アンモニア合成觸媒 (Al₂O₃ 及び K₂O を夫々凡そ 1% 含む) を 2g とり前と同様の U トラップ付テレックス製容器におさめ水素壓凡そ 10 cm Hg、溫度 500 ± 50°C の下に還元した。この場合も四、三酸化鐵に於けると同様還元速度は次第に緩慢になり完結までに數ヶ月を要した。還元消費された水素の量は酸化鐵 Fe₃O₄ として與へられる酸素の量と略々當量であつた。

水素；一キップの装置より發生させたものを先づ液態酸素浴を通し、300°C に保つた白金アスペストに通し更に再び液態酸素浴を通して用ひた。

吸着實驗の装置及びその操作は前報¹⁾と全く同様である。

酸化鐵の還元進行に伴ふ表面積の變化

酸化物の状態から還元の進行とともに表面積が如何に變つて行くか、助觸媒のあるなしによつ



第一圖 還元進行に伴う表面積變化

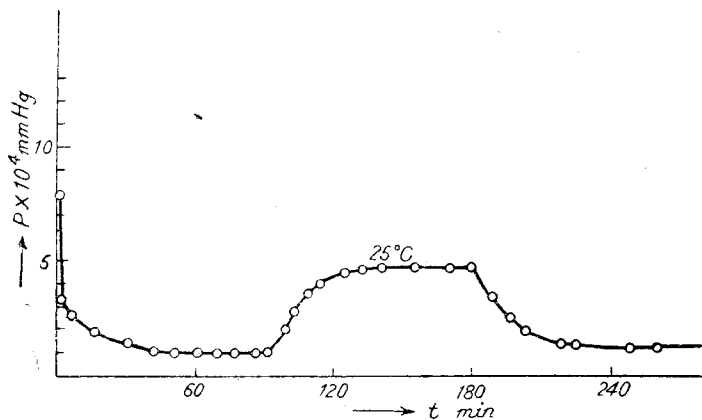
*) 東壓北海道工業所、寺崎義雄研究課長の提供による。

てどのような差異を示すかを調べる目的で各試料を B. E. T. 法により観測した、但し、ガスとしては窒素を用ひ液態酸素の温度 -183°C で観測した。その結果を第一圖に示す。

横軸は還元に必要な水素計算量の百分率である。即酸化鐵 2g の表面積 $4.8 \times 10^4 \text{cm}^2$ は還元進行とともに實驗誤差範囲内で恒定であり、終了時も變らない。ところが合成觸媒では同量の試料が $0.5 \times 10^4 \text{cm}^2$ から $4.2 \times 10^4 \text{cm}^2$ と約 10 倍近くも増大して居ることが認められる。従つて水素吸着の試料として表面積は兩者略々似た程度のものといふことになる。

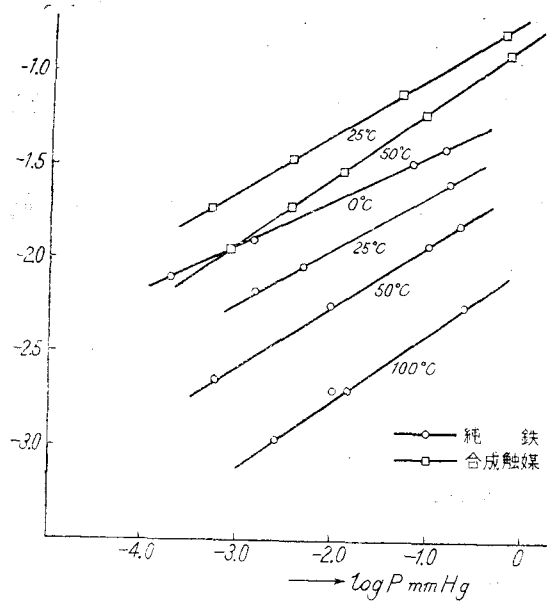
水素の等温吸着及び吸着熱

還元終了後試料を 500°C で 1 時間水銀擴散ポンプにより排氣し所要温度に下げて水素の吸着をおこなつた。吸着速度は何れの觸媒もニッケル、コバルトのやうに速かではないが、第二圖に見られるやうに、凡そ 1 時間後には略々吸着進行に伴ふ壓の減少は認められなくなる。このとき温度を變へ、それに伴つて吸着、或は脱着による壓變化の有様をしらべて吸着平衡に達して居るかどうかを吟味した。その一例を第二圖に示したが、 0°C に於ける吸着が略々平衡に到達したと思はれる頃温度を 25°C に保つと、壓は直ちに増加して 1 時間後には一定値をとり、再び 0°C に下げると壓も又もとの値に回復し、この壓が平衡壓として信用され得るとが示された。更に水素を加へ同じやうにして平衡壓を各温度できめて行き、純鐵では 0°C 、 25°C 、 50°C 及び 100°C の等温線をアンモニア合成觸媒では 25°C 、 50°C の等温線を得た。それ等の結果を第三圖に示す。得られた結果は何れも Freundlich 型であるが、ここに注意をひくことは、合成觸媒の方が純鐵よりも約 4 倍吸着量の多いことである。表面積はむしろ合成觸媒の方が 2 割位小さいから、單位面



第二圖 水素吸着の可逆性

- *) 酸化ニッケル NiO では初め $60 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$ のものが還元進行とともに急激に減少する。減少のしかたは温度により異り、例へば 350°C では還元終了時 $25 \times 10^4 \text{cm}^2$ 、 450°C では $15 \times 10^4 \text{cm}^2$ となる。(管; 未發表)
- **) 酸化物 2g といふと徑 2~4 mm のかけら數箇であり見かけ上 3cm^2 程度のものであるがこのやうに大きな表面積を與へることは試料が熔融體であるにも拘らずいかに多孔性に富んで居るかを示唆する。

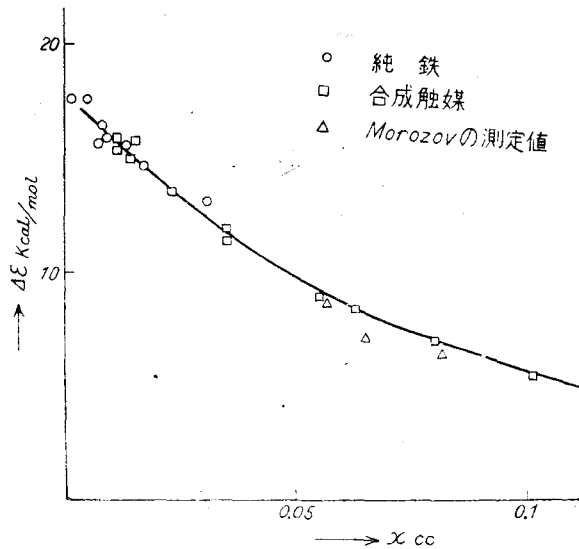


第三圖 吸着等温線

積當りの吸着量に就いては倍程度多いことになる。

これ等の等温線のうち温度の近接した二本から $\Delta\varepsilon = RT^2 \left(\frac{\partial \log P}{\partial T} \right)_x$ によつて、各吸着量 x に於ける微分吸着熱 $\Delta\varepsilon$ を求めた。

その結果は第四圖に示すやうに、純鐵及び合成觸媒の何れも吸着量の非常に小さいところでは凡そ 17.5 Kcal であり、吸着量の増加とともに殆んど同じやうに減少してゆく。B. E. T. 法



第四圖 純鐵並びに合成觸媒に對する水素吸着熱

4) Hückel: Adsorption und Kapillalkondensation S. 49

によつて決めた表面積を基礎にして、單位面積に 10^{15} ケ程度の水素原子の吸着點があると假定して吸着率 θ を求めると、實測値は吸着率 $\theta = 0.005$ から 0.1 の範圍内にある。ニッケル及コバルトでは吸着率 θ の小さいところで、吸着熱が θ の増加とともに殆んど恒定であつたが、純鐵及び合成觸媒では少くとも $\theta > 0.005$ の範圍ではこの傾向を示さない。

尙純鐵に對する水素吸着熱の實測値として Morozov のものがある。この値は 300°C 及び 400°C の等溫線から計算により求めたもので 24 g の試料に $1.0, 1.25$ 及び 1.50 cc の各水素吸着量に就いて夫々 $9.22, 9.88$ 及び 6.11 Kcal であり單位重量に就いての吸着量をここに得られたものに合せて圖に示すと著者の測定値の延長にのつてくる。

等溫吸着の統計力學的考察

緒言で述べたように、ニッケル、コバルト及び白金では實測の水素吸着熱を等溫吸着の統計力學的表式に入れて吸着率 θ の小さい域で $\frac{\theta}{\sqrt{P}}$ (理論値) を求め、一方 B. E. T. その他の方法を用ひてこれ等金屬の表面積を決定し、表面にある各金屬原子に水素原子一ケが吸着するとして算出した $\frac{\theta}{\sqrt{P}}$ (觀測値) と比べたところ何れも殆んど一致し、これ等の金屬の表面にある各金屬原子が總べて吸着點として物理的に同等であることが示された。さて鐵に就いて觀測された水素吸着熱は上記諸金屬の場合と異なり、吸着率の著しく小さいところから既に吸着率の増加とともに減少して居る。最近 Frankenburg⁶⁾ によつて報告されて居るタングステンに對する水素の吸着熱は $\theta < 0.008$ の極く小さい範圍では 45 Kcal/mol なる恒定値を有するけれども、その後は鐵に於けるやうに θ の増加とともに急激に減少して居り、これ等の金屬表面が均一であつて、吸着熱の吸着率による減少を吸着體同志の反撥ポテンシアルのみによつて説明しやうとすることは困難に思はれる。金屬表面に於て水素の吸着する面が一種類でない場合、例へば (110) 面及び (100) 面に同時に水素吸着がおこり吸着熱の大きい面が比較的少いときは實測される吸着熱は吸着率の小さい域から急に減少しはじめてもよさそうである。このやうな場合實測吸着熱を用ひて統計力學的に算出せられる吸着率と B. E. T. 法に基礎を置く吸着率がどのような關係にあるかを考察してみる。

今金屬面が二種類の吸着面よりなるとして實測される吸着熱 $\Delta\epsilon$ を次の如くおく^{*)}

5) Morozov: Trans. Far. Soc., 31 (1935) 659

6) Frankenburg: J.A.C.S., 66 (1944) 1827

*) 各面に於ける吸着體の化學位の微小變化を次の如くおく。

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{\theta_1} dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\theta_1}\right)_T d\theta_1 \dots \dots \dots (1)$$

$$d\mu_2 = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{\theta_2} dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\theta_2}\right)_T d\theta_2 \dots \dots \dots (2)$$

平衡状態では $d\mu_1 = d\mu_2$ 、之を $d\mu$ とおいて

$$d\mu = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{\theta_1} dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\theta_1}\right)_T d\theta_1 = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{\theta_2} dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\theta_2}\right)_T d\theta_2 \dots \dots \dots (3)$$

一方吸着量 N は次式で與へられる。

$$N = \theta_1 N_1 + \theta_2 N_2 \dots \dots \dots (4)$$

但し、 N_1 は觸媒面のうち第一面にある坐席の數、 N_2 は第二面にある同様の數を、 θ_1, θ_2 はそれぞれの吸着率をあらはす。

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon_1 \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T N_1 + \Delta\varepsilon_2 \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial\mu}\right)_T N_2}{\left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T N_1 + \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial\mu}\right)_T N_2} \quad (1)$$

但し, $\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$ は夫々第一及び第二面に於ける吸着熱, N_1 , N_2 は各面上の座席数, μ は吸着體の化學位を示す. いま

$$y = \frac{N_1 \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T}{N_1 \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T + N_2 \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial\mu}\right)_T}$$

と置けば
$$\Delta\varepsilon = y\Delta\varepsilon_1 + (1-y)\Delta\varepsilon_2 \quad (2)$$

従つて統計力學的に與へられる吸着率 θ calc は前報¹⁾ に示される通り, $\theta \ll 1$ に於て次の如く表はされる.

$$\theta \text{ calc} = \sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{y\Delta\varepsilon_1 + (1-y)\Delta\varepsilon_2}{2KT}} \quad (3)$$

但し
$$Q = kT \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{4\pi^2 kT}{h^2} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1} e^{-\frac{\tau}{2}}$$

ところで $\Delta\varepsilon$ の内容を考へてみる.

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x \text{ とすれば } y = \frac{x \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T}{x \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T + (1-x) \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial\mu}\right)_T} \quad (4)$$

一方前報に述べた如く¹⁾

(3) 及び (4) 式を T で微分すると

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{\theta_1} + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\theta_1}\right)_T \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{\theta_2} + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\theta_2}\right)_T \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial T}\right)_N \dots\dots\dots (5)$$

$$N_1 \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial T}\right)_N + N_2 \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial T}\right)_N = 0 \dots\dots\dots (6)$$

(5) 及び (6) 式より

$$N_1 \frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{\theta_1}}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\theta_1}\right)_T} + N_2 \frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{\theta_2}}{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\theta_2}\right)_T} = 0 \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式に T をかけ μ を適當に加減すると

$$N_1 \frac{\left\{\mu_1 - T \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{\theta_1}\right\} - \left\{\mu - T \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N\right\}}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\theta_1}\right)_T} + N_2 \frac{\left\{\mu_2 - T \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{\theta_2}\right\} - \left\{\mu - T \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N\right\}}{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\theta_2}\right)_T} = 0 \dots\dots (8)$$

上式中括弧は吸着體の partial molal enthalpy \bar{X} である.

然るに水素の吸着熱 $\Delta\varepsilon^{H_2}$ は $\Delta\varepsilon^{H_2} = \bar{X}^{H_2} - 2\bar{X}^{H(\alpha)}$ であるから結局次の如くあらはせる.

$$\frac{\Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\theta_1}\right)_T} N_1 + \frac{\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon}{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\theta_2}\right)_T} N_2 = 0 \dots\dots\dots (9)$$

従つて $\mu = \mu_1 = \mu_2$ より

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon_1 \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T N_1 + \Delta\varepsilon_2 \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial\mu}\right)_T N_2}{N_1 \left(\frac{\partial\theta_1}{\partial\mu}\right)_T + N_2 \left(\frac{\partial\theta_2}{\partial\mu}\right)_T} \dots\dots\dots (10)$$

$$\mu^{H(\alpha)} = -RT \log q^{H(\alpha)} + RT \log \frac{\theta}{1-\theta} \quad (5)$$

なる關係に、平衡状態 $2 \mu^{H(\alpha)} = \mu^{H_2}$ 、及び $\theta \ll 1$ なる條件を考へて次式を得る^{*)}

$$\theta = e^{\frac{\mu^{H(\alpha)} - \varepsilon_0^{H(\alpha)}}{RT}} \quad (6)$$

従つて

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mu} \right)_T = \frac{\theta}{RT} \quad (7)$$

ところで各面の吸着率 θ_1, θ_2 は次の如く表はされるから

$$\theta_1 = \sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{2RT}}, \quad \theta_2 = \sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{\Delta \varepsilon_2}{2RT}} \quad (8)$$

(3) 式は次の如くなる

$$\theta_{calc} = \sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\left\{ \frac{\frac{\Delta \varepsilon_1}{\Delta \varepsilon_1 x e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{2RT}} + \Delta \varepsilon_2 (1-x) e^{\frac{\Delta \varepsilon_2}{2RT}}}{\frac{\Delta \varepsilon_1}{x e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{2RT}} + (1-x) e^{\frac{\Delta \varepsilon_2}{2RT}}} \right\} / 2RT} \quad (9)$$

ところで一方 B. E. T. 法で求められる吸着率 θ_{obs} は次式で與へられる。

$$\begin{aligned} \theta_{obs} &= x\theta_1 + (1-x)\theta_2 \\ &= x\sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{2RT}} + (1-x)\sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{\Delta \varepsilon_2}{2RT}} \end{aligned} \quad (10)$$

$\theta \ll 1$ なる状況に於て實測の吸着熱 $\Delta \varepsilon$ は鐵及びその他の金屬の場合溫度によつて殆んど變らないことが知れて居る。

従つてそのための條件としては

$$\begin{aligned} 1) \quad & \Delta \varepsilon_1 = \Delta \varepsilon_2 \\ \text{或は } 2) \quad & \Delta \varepsilon_1 \ll \Delta \varepsilon_2 \end{aligned}$$

が必要である。之等の條件を (9) 及び (10) 式に入れて

$\frac{\theta_{obs}}{\theta_{calc}}$ を求めると次の通りになる。

$$\begin{aligned} 1) \quad & \frac{\theta_{obs}}{\theta_{calc}} = 1 \\ \text{或は } 2) \quad & \frac{\theta_{obs}}{\theta_{calc}} = \frac{x\sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{2RT}}}{\sqrt{\frac{P}{Q}} e^{\frac{\Delta \varepsilon_1}{2RT}}} = x \end{aligned}$$

1) は金屬面が一種類の結晶面よりなるとした場合に相當するからこの場合の議論から除かれる。従つて二面に吸着するとした場合、 $\frac{\theta_{obs}}{\theta_{calc}}$ が第一面にある吸着場所の全面ものに對する比を表

*) Cf. Horiuti: J. Res. Inst. Catalysis., Vol. I. No. I (1948) 8

はずことになる。

さて純鐵及び I. G. アンモニア合成觸媒に對する水素吸着熱は、 θ の小さいところで何れも 17.5 kcal/mol であるから、この値を用ひて、50°C で算出せられた。 θ_{calc} 及び B.E.T 法で測定せられた夫々の面積を基礎に單位面積當り 10^{15} ケの鐵原子ありとして求められた同温同壓に於ける θ_{obs} の値及びついでに Frankendurg⁶⁾ によるタングステンに對する水素吸着の觀測値を用ひて同様に求めたものを次表に並載する

觸 媒	P θ	Pmm Hg		
		0.001	0.004	0.0001
I. G. NH ₃ 合 成 觸 媒	<i>obs</i>	0.015		0.001 (extrapol.)
	<i>calc</i>	0.26		0.1
Fe	<i>obs</i>	0.0028		0.007 (extrapol.)
	<i>calc</i>	0.26		0.1
W No. 9799	<i>obs</i>	0.0028		0.00078
	<i>calc</i>	0.22		0.08
W No. 9798	<i>obs</i>		0.005	
	<i>calc</i>		0.15	

第一表 鐵觸媒 ($T=50^{\circ}\text{C}$) 並びに W ($T=500^{\circ}\text{C}$) に對する水素の吸着率

即、純鐵では $x = \frac{\theta_{obs}}{\theta_{calc}}$ が 0.014 であるが合成用鐵觸媒では 0.07 となり吸着熱の大きい第一面の座席數が全體の數 % 程度であることが示される。タングステンに就いては試料によつて異なるが 0.01~0.03 の値をとる。*)

合成觸媒に就いては酸化加里が表面の 60% を覆つて居るとする Brunauer 等の報告があるが實測吸着熱は純鐵及び合成觸媒に就いて殆んど差異がないから水素吸着は鐵の表面におこつて居るものとすべきである。若し酸化加里が水素の吸着場所を提供しないならば θ_{obs} は第一表の値よりも大きくなり従つて第一面の吸着場所は増加する。

何れにしても合成觸媒に於ける助觸媒の重要な役割の一つが、水素吸着熱の大きい第一面を 5 倍以上多く露出させることに在るとする結論が導かれる。

本研究に對し有益な御討論を戴いた堀内所長に感謝する。

*) 鐵及びタングステン等の體心立方格子の金屬表面が不均一であることは、我々が從來見出したニッケル、コバルト及び白金等の面心立方格子の金屬表面の均一性と照し合せて、甚だ興味あることである。