



Title	銀觸媒による重酸素と炭酸ガスとの同位元素交換反応
Author(s)	森, 久; 小林, 康司; 廣田, 鋼藏
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 33-38
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22475
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P33-38.pdf



銀觸媒による重酸素と炭酸ガスとの 同位元素交換反應

森 久・小林康司・廣田鋼藏

金属とその酸化物の酸化触媒作用を、重酸素を用いて解明する第一歩として、まず還元銀触媒を選び、静的法で表題の研究： $OO^* + CO_2 = O_2 + COO^*$ を行つた。(O*：重酸素)

銀を用いたのは、それが良い酸化反応触媒であるため、恐らく 300°C 以下の低温で実験できること、従つてこの酸化物の生成温度附近における性能をも、研究するのに興味を持つたためである。そのためには、反応速度の小さい場合にも適用できる静止法の方が動的法より有利である。天然の重酸素濃度 $OO^{18} \approx 0.40\%$ を約5倍濃くした原料酸素と、質量分析計の利用により、それは可能となつた。次に酸素と炭酸ガスとの重酸素交換反應をえらんだのは、これが低温では殆んど研究が行われていないためである。従つてこの結果を、白金触媒による高温 ($400\sim 800^\circ\text{C}$) の結果⁹⁾、各種酸化物による酸素と水との接触交換反應： $OO^* + H_2O \rightleftharpoons H_2O^* + O_2^{(3),(4),(5)}$ 同じく一酸化炭素の接触酸化反應： $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ 、炭酸ガスと一酸化炭素との接触交換反應： $C^{13}O + CO_2 = CO + C^{13}O_2^{(1)}$ 等と比較することは有意義と思われる。

尚、分析に用いた質量分析計は記録式であるため、同一試料中の酸素と炭酸ガスとの O^{16} の存在比を共に定量できるため、機構解明上に好都合であつた。

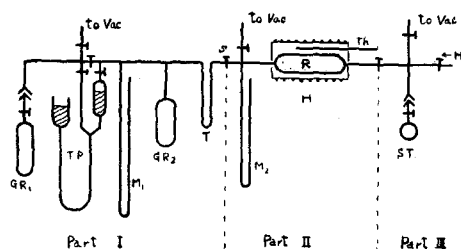
實 験

大別すると、実験は触媒量を異にする A, B 2 組に分れる。即ち、A：触媒量 74.0 g, 死容積 88 cc. B：触媒量 10.0 g, 死容積 116 cc. 原料ガスの組成は $O_2 : CO_2 \approx 1 : 1$, 各分圧は大約 70 mm Hg (したがつて $180\sim 250^\circ\text{C}$ では O_2 の分圧は酸化銀の分解圧以下)。試料採取は原則として 3 回, 1 回約 1 cc (S.T.P.)。

還元銀触媒の製法：硝酸銀溶液より沈澱させた酸化銀を水洗乾燥・粉碎し、42 メッシュの篩であるい、水素気流中で、 120°C から徐々に 240°C 迄温度を上げて還元後、酸化還元を 2 回反覆して、活性度を安定したものである。尚、還元は毎回の実験前にも行い、前回の残留酸素を除去した。

重 酸 素：千谷研究室時代に、堀部氏⁶⁾ が重メタン用として製作運転した熱拡散管 (全長 15 m) に酸素をみだし、この中の重酸素を濃縮したものである。A 組の実験では OO^{18} として 2.13% (Ar 8.6% 含有), B 組では 2.24% (Ar 0.16% 含有) のものを用いた炭酸ガスはボンベ入りのもの (飲料用, 不純物 0.05% 以下) であつた。

装 置. 第 1 図に模式的に示す。



第 1 圖 實驗装置模式圖

操 作： 最初、Part I を排気後、重酸素と炭酸ガス等をそれぞれのガス溜より、手動テプラーポンプ T.P. を用い、ガス溜 GR₂ の空間に汲み入れる。その量と組成は水銀圧力計 M₁ でよむ。ついで、拡散ポンプで予め排気し、任意の温度に調節してある反応管の系 Part II に、コック S を用いガスを送入する。その量と反応中の圧変化は水銀圧力計 M₂ でよむ。なお、水銀蒸気が触媒にふれるのを防ぐため、-40°C 程度にトラップ T を冷し、圧力計の気相に接する水銀面には拡散ポンプ油を入れておく。反応管の温度は水銀温度計でよむ。反応進行中は適当な時に Part III を用いて、Part II のガスの一部を試料管 S.T. に採取する。

質量分析： 日立製 RM-B 型装置により、原則として一枚の写真から、O¹⁸ の存在比を定量した。しかし疑問のある時には、C¹³O₂/C¹²O₂ をも測定し、これの 34 枚の平均値：1.113₅ ± 0.00₅% (O¹⁷ の存在による補正を行つた値) の許容誤差にない時は、写真を撮り直した。OO¹⁸ と COO¹⁸ の測定精度はそれぞれ ± 0.05% と ± 0.03% である。

結果とその考察

交換反応に関する A 組と B 組の実験結果は、第 1 表と第 2 表とに、それぞれ記してある

第 1 表 實 験 A

実験 No.	反応度温 (°C)	反応時間 (分)	OO ¹⁸ (%)	COO ¹⁸ (%)	CO ₂ /OO ¹⁸ (初濃度比)	初 圧 (mmHg)	積算ガス 吸 收 量 (mmHg)	備 考
4	175	90	2.1 ₄	1.0 ₄	0.99	141	19	b
		270	2.1 ₁	1.1 ₁		78	25	b
6	188	20	—	—	0.97	142	17	b
		60	2.0 ₄	0.9 ₉		110	22	b
		210	1.8 ₈	1.1 ₀		95	26	b
2	200	15	2.0 ₇	0.8 ₉	1.08	127	15	a
		90	2.0 ₃	1.1 ₁		90	21	a
		270	1.4 ₂	1.1 ₈		67	21	a
8	200	15	1.5 ₄	1.0 ₅	1.28	130	0	CO ₂ after OO ¹⁸ 実験 No. 7 連続
		60	1.5 ₇	1.0 ₆		116	0	"
		180	1.2 ₆	1.1 ₄		106	0	"
10	200	15	2.0 ₇	1.1 ₄	1.15	133	21	OO ¹⁸ after CO ₂ 実験 No. 9 連続
		60	1.9 ₅	1.2 ₀		97	22	"
		180	1.5 ₃	1.2 ₁		86	22	"
7	200	15	1.7 ₇	—	—	78	16.5	OO ¹⁸ の み
		180	1.6 ₄	—		56	18.5	"
9	200	180	—	0.4 ₁	—	76	0	CO ₂ の み
1	220	60	1.8 ₀	0.8 ₀	1.03	137	16	a
		180	1.0 ₂	0.8 ₇		92	—	a
5	220	10	2.0 ₀	1.0 ₁	0.93	148	16	b
		50	1.3 ₄	1.0 ₉		118	18	b
		180	1.2 ₀	1.1 ₂		104	18	b
3	250	15	1.6 ₂	—	—	76	6	OO ¹⁸ の み
		210	1.4 ₀	—		63	7	"

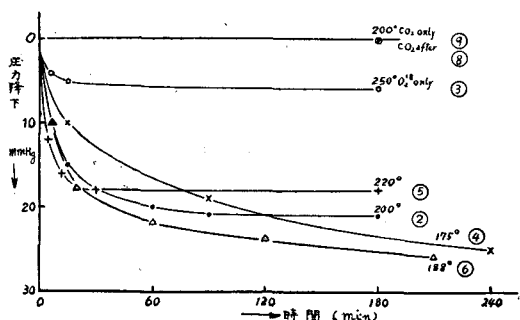
a: 觸媒還元排気温度 220°C OO¹⁸ 初濃度: 2.1₃%
 b: " 250°C COO¹⁸ " : 0.4₀%
 c: " 300°C

が、都合上、まずA組から考察する。表の説明に入るに先立ち、触媒のガス吸収現象を述べる必要がある。

(1) 触媒に対する酸素の吸着

反応管に原料ガスを送入すると、常に時間と共に内圧の降下が認められる。A組の結果の一部を第2図に示す。第2図の実験結果は触媒還元温度が異なるものを含むため、多少疑点もあるが、No. 2, 4, 5, 6を比較し

(a) 高温程、初期吸収速度が速い。



第2図 還元銀觸媒上へのO₂-CO₂混合ガスの吸着(実験A).

第2表 実験B

実験 No.	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	OO ¹⁸ (%)	COO ¹⁸ (%)	CO ₂ /OO ¹⁸ (初濃度比)	初 圧 (mm Hg)	備 考
B 1	250	180	2.0 ₅		0	72	OO ₁₈ のみ
B 2	250	10	2.0 ₄	0.8 ₅	1.01	144	
		40	1.8 ₉	1.0 ₉			
B 3	226	180	1.2 ₈	1.3 ₁			
		10	2.2 ₂	0.6 ₀	1.00	141	
		40	2.1 ₃	0.7 ₇			
B 4	235	180	1.8 ₈	0.9 ₈			
		15	2.1 ₇	0.7 ₁	1.00	144	
		40	2.1 ₁	0.7 ₉			
B 5	205	180	1.5 ₇	1.0 ₈			
		10			0.9 ₈	140	
		40	2.2 ₄	0.5 ₉			
B 6	230	180	2.1 ₉	0.6 ₇			
		10	2.2 ₃	0.6 ₃	0.97	149	H ₂ O 混入 5.1 mm Hg
		40	2.1 ₉	0.7 ₁			"
B 7	230	180	1.7 ₄	0.9 ₄			"
		10	2.2 ₂	0.6 ₆	1.0 ₃	141	
		40	2.1 ₈	0.7 ₃			
B 9	230	180	1.6 ₄	0.9 ₉			
		10	2.1 ₀	0.5 ₈	1.02	146	H ₂ O 混入 2.4 mm Hg
		40	1.9 ₈	0.6 ₆			"
B 10	240	180	1.6 ₇	0.8 ₉			"
		10	2.1 ₇	0.5 ₉	0.93	148	
		40	1.9 ₆	0.7 ₆			
		180	1.7 ₂	1.0 ₄			

以上いずれも 觸媒還元排氣 300°C 3~4時間
 OO¹⁸ 初濃度 2.24%
 觸 媒 量 10.0 g
 反應管容積 108 cm³ } 計 116 cm³
 電氣爐外のガラス管容積 8 cm³ }

(b) 低温程, 平衡吸収量が大きい。

との結論をうる。

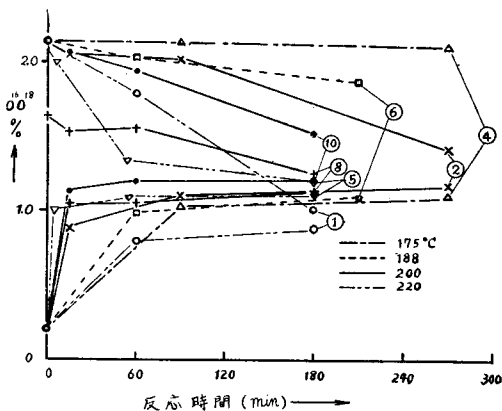
これだけでは, この吸収が, 果して CO_2 と O_2 の内何れか, 又は両者によるか不明である。しかし CO_2 のみ (No. 9) の場合にも, O_2 を十分吸収させてから CO_2 を導入した場合 (No. 8) にも, 内圧の変化が認められず, しかも O_2 のみ導入すれば (No. 3), 変化が認められることから, ガス圧の減少は O_2 の吸収によると推定できる。

次にこの吸収の本性は (a), (b) の傾向から, 触媒内部への拡散よりも, 化学吸着が主であると推定できよう。還元銀に対する O_2 と CO_2 との吸着を詳細に行つた Benton 等⁸⁾ によれば O_2 は $130\sim 180^\circ\text{C}$ で化学吸着し, 炭酸ガスは吸着酸素で覆われた面には吸着されるという。しかし後半の結論は私共の結果と一致しない。

第1表のガス積算吸収量という項は, その時間までの吸収量を減少圧量として表わしたものである。その一部を第2図に示した。

(2) 酸素と炭酸ガスとの交換反応

第1表の結果の内, O_2 と CO_2 の重酸素濃度の時間的变化を第3図に示す。注意すべき点は, $200\sim 220^\circ\text{C}$ に於て OO^{18} の減少と, COO^{18} の増加は共に速やかなのに反し, $175\sim 180^\circ\text{C}$



第3図 還元銀触媒上における O_2^{18} と CO_2 との間の O^{18} 交換反応 (実験A)。

初期に吸着された酸素は, CO_2 との交換により軽くなつても, 脱離する割合は小さく, したがつて炭酸ガスが重くなる程には酸素は軽くならぬとしてよい。勿論, 温度が上昇すれば, 活性化エネルギーが大きいため, 脱離の速度は著しく増加するから, $200\sim 220^\circ\text{C}$ で見掛上の矛盾が減少する事実も説明できる。

(3) 酸素と触媒中の酸素との交換反応

かくして, $175\sim 220^\circ\text{C}$ の温度範囲では, 重酸素と炭酸ガスとの同位元素交換反応の律速段階は酸素の脱離と推定される。唯, 数値を詳しく検討すると, 重酸素収支が合わぬのを発見する。例えば, No. 1 において, $\text{COO}^{18}\%$ は原料 (0.4%) より 1 hr で 0.40%, 3 hr で 0.47% の増加を示すに対し, $\text{OO}^{18}\%$ は 1 hr で 0.32%, 3 hr で 1.10% の減少を示す。両者の代数和は零とならないから, O^{18} が消失した様な結果となる。この様な傾向は, 大小はあれ, 他の実験でも認められる。以上の事実は触媒中に何等かの形で軽い酸素原子が残存すれば, 当然である。こ

では異なる傾向を示している。即ち COO^{18} の組成は初期の急激な上昇の後, ゆつくり増加し, OO^{18} の組成はゆつくり下降してゆく, 特に 175°C では 3 hr においても殆んど変化しない。以上の事実は一見奇妙であるが, 反応と共に O_2 の吸着が生じている事を考えれば 次の如く説明できる。

Benton 等⁸⁾ によれば, 酸素の銀への吸着の活性化エネルギーが 12.7 Kcal なるに対し, 脱離のそれは 28.4 Kcal である。そこで本交換反応で, O_2 の吸着と脱離, 吸着酸素の吸着炭酸ガスとの交換, 炭酸ガスの吸着と脱離等の諸段階の中で, O_2 の脱離が一番おそいとする。とすれば, 反応

のことは重酸素単独の吸着実験 (No. 43, 47) と常炭酸ガスの吸着実験 (No. 9) で検討できる。その結果によれば、重酸素は明らかに減少し、しかも還元温度の低い処理不十分と思われる方 (No. 3) が特に著しい。これに反し、炭酸ガスの重酸素%は不変である。この事は、前回の実験で吸着した酸素は殆んど除去されるが、その他に比較的多量の軽酸素が残留し、還元後、新しい実験までに表面に出てくると考えれば一応説明できる¹⁰⁾。しかしそれが酸化銀又は水等の何の形態にあるかは不明である。

(4) 再検討の実験

A組の実験は、還元温度が220°, 250°, 300°Cの3種であつたりして、交換反応の温度変化も断定的でなく、使用ガス量6~7 cc (S.T.P.) に比し触媒量が多いため、吸着酸素と残存酸素の影響が著しい。そこでA組の実験に使用した触媒の一部(10.0 g)をとり還元温度は全て300°Cとして、B組の実験を行つた⁹⁾。その結果は第2表に示す如くである。

No. B1は残存酸素の有無を検したものだが、触媒量の少ないため、原料の2.24%が3hrでも2.0%になつたに止まり、No. 3, 7に比し稀釈され方は予期の如く少ない。

次に反応速度の温度に対する影響をみると、No. B2, B10, B4, B7, B3, B5に示す如く、明らかに温度と共に速度がまし、特にOO¹⁸の減少が著しい。これは酸素の脱離の活性化エネルギーが大きいとの推定を支持する。又吸着酸素の減少のため、(2)で認めた酸素と炭酸ガスの重酸素収支の見掛上の矛盾は著しく減少している。

以上で、(1)~(3)の結論を確認する成果が得られたが、さらに試料中の残存水分の交換反応に及ぼす影響を示すNo. B6, B9の結果を考察する。これは中間に行つたNo. B7 (No. B8も水分を入れたが失敗)と温度等を同じとした実験で、唯、No. B6には5.1 mm Hgの、No. B9には2.4 mm Hgの水蒸気を混入してある。しかし、表示の如く、水分の有無に関せず、OO¹⁸とCOO¹⁸の時間的変化は同じである。従つてO₂と触媒又は器壁に含まれる水との交換も、水の触媒作用も無視できることが判つた。

一般的考察と結論

還元銀触媒による重酸素と炭酸ガスとの同位元素交換反応は、両者の分圧70 mm Hg, 175~250°Cで測定可能である。これを白金による同種の実験²⁾に比べると著しく低温で進行する様であるが、後者は動的法によつたので、その接触時間が1分以下であるため、必ずしも銀触媒がより活性とはいいい得ない。むしろ本実験で注意すべきは、175~220°Cでは交換反応が酸素の脱離速度より速いこと、220~250°Cでは後者も可成り速くなる点であろう。しかし吸着速度と交換反応の何れが速いかは、本実験の段階では断定を差控えたい。

次に重酸素ガスと交換可能である酸素原子が還元銀中に存することは、触媒機構に重要な関連があるかも知れないので、さらに検討したい。

文 献

- 1) 堀部純男, 未発表.
- 2) N. Morita, Bull. Chem. Soc. Japan, 15, 166 (1940).
- 3) N. Morita & T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 9 (1940); 15, 47 (1940).
- 4) J. A. Allen & I. Lauder, Nature, 164, 142 (1949).
- 5) E. R. S. Winter, Disc. Faraday, Soc., 8, 231 (1950); F. Whalley & F.R.S. Winter, J. Chem. Soc., 1175 (1950).
- 6) 堀部純男, 西澤すみ, 日化, 76, 25 (1955).

- 7) 瞬間的に生ずる物理吸着は、本実験では定め得ない。しかし現在進行中のアルゴンを使用し死容積を定めた吸着実験では、炭酸ガスの吸着量は誤差範囲で無視できる(廣田・大瀧, 未発表)。
- 8) A. F. Benton & L. C. Drake, *J.A.C.S.*, **56**, 255 (1934); Drake & Benton, *ibid.*, **56**, 506 (1934).
- 9) 使用重酸素の純度もB組の方が高いが、定性的結果には大した影響はあるまい。
- 10) 還元方法を詳記する。反応が終ると300°Cで水素気流を3~4 hr通して還元し、更に再び240°Cに15 hr還元した後、300°Cで3~4 hr油擴散ポンプを使用して排氣する。
- 11) J. D. Brandner & H. C. Urey, *J.C.P.*, **13**, 351 (1945).
T. H. Norris & S. Ruben, *J.C.P.*, **18**, 1595 (1950).
T. Hayakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 165 (1953).