

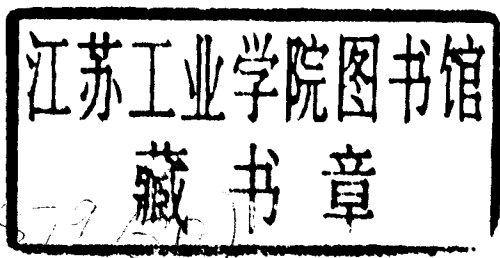
59.285
760
:1

触媒工学講座 1
触媒学会 編集

触媒反応速度論

編 集

東京工業大学教授
理 学 博 士 慶 伊 富 長



株式会社
地 水 費 館
東京・牛込

触媒工学講座 1 触媒反応速度論

昭和39年11月15日 発行

編集代表者 慶 伊 富 長

発行者 株式会社 地 人 書 館

代表者 上 条 勇

印刷所 中央精版印刷株式会社

製本所 富 士 製 本 所

発 行 所 東京都新宿区中町15
電 話 (260) 8863
振替口座東京1532

株式
会社

地 人 書 館

『触媒工学講座』

発刊の趣旨および編集方針

刊行委員長 斯波忠夫
東京工業大学教授

趣 旨

化学工業は、これをひと口にえば、物質にその組成変換と状態変化とを起させることを手段とする人類の大きな営みである。この物質変換をできる限り効果的に行なわせるために触媒が用いられている。しかし、触媒はその促進する反応の種類に対して特異性が著しいために、現用の触媒が見出されるまでには半世紀以上にわたる努力が払われてきた。その間、集積された貴重な知識と、関連分野の学問の進歩とを背景として、よりよい触媒を見出す方法の研究が行なわれ、より効果的にその目的が達せられるようになったとはいえ、各方面の進歩が急速であったために、研究者の対象とする学問分野は比較的狭い範囲に局限される傾向があり、また表現形式もまちまちで、全容を把握することは容易でなく、またその成果を実際に有効適切に利用することは甚だ困難である。この問題解決の一方法として昭和33年に「触媒懇談会」が誕生し、さらに昭和39年春には「触媒学会」に発展、拡大強化され、各方面の技術者、研究者らが共通の場をもつことになった。その成果のひとつとして知識の集積ならびに関連分野の進歩を取入れ、これらを体系付けることが共通した意願として盛上ってきたのである。この講座刊行の必然性はこの点に由来するのであって、その目的は触媒学会のそれと完全に一致するもので、化学工業発展の有力な布石とすることにある。

編 集 方 針

この講座刊行の主旨に鑑み、触媒に関する学術の基礎的分野と触媒を実際使用する分野との結付けを主眼として、実際面に重点をおいて基礎理論を解説するとともに、工業技術的ならびに研究技術的内容をも取入れ、研究者、工場技術者および大学院学生等が理解し、発展の資とするにふさわしい内容とすることを目標とする。記述に当っては新規の構想を重んじ既刊書の模倣は極力避ける。巻数は便覧を含めて10とし、その構成は次のようにする。

08291

第1巻と第2巻は基礎理論の解説に当て、前者は反応速度論を、後者は触媒の物理的性質と活性との関係をそれぞれ取扱う。第3巻では反応工学の立場からの触媒反応における物質および熱変動、反応装置設計等について説明する。第4巻と第5巻とは基礎測定に関する部分で、物理的測定法、触媒調整法ならびに触媒活性試験法等を解説する。第6巻から第9巻までは反応を主体とし、代表例について詳細に各論的に説明することにして水素化、酸化、脱水素、分解、重合その他諸反応を取上げる。第10巻は触媒をその主要成分によって分類して説明する部分で、第6～9巻と経緯の関係にあって理解ならびに新しいアイディアの温床とすることを目標として書く。

10960

序 文

触媒とは化学反応の速度に影響を与える物質である。したがって触媒の機能は、その触媒が関与している反応の速度そのものによって規定される。触媒反応の速度測定の指針、測定結果の記述の方式と解釈の理論を与えるのが触媒反応速度論である。

いうまでもなく、触媒反応速度論は化学反応論の一環であり、分子レベルでの触媒反応機構の解明を目指して独自の方法を展開しつつある科学分野である。複雑な反応を単純な素反応に分解し、素反応の性格を調べ、素反応のダイナミカルな総合型式であるところの反応機構によって速度現象を説明しようとする。これがこの速度論の現在の方法である。

化学技術者に十分役立つものであって、しかも単独にこの分野の理解に十分であるような触媒反応速度論の解説を試みたのが本巻である。総論はこの速度論の構造や有効性についての概論である。以下熱力学と吸着の二つの章を準備として、古典的速度論（化学動力学）と統計力学的速度論の方法、最後に方法の応用としての反応機構論という順序となっている。吸着の章を参考としつつ古典的速度論の章を理解すれば触媒工学基礎としての速度論の手法は一応理解しうるはずである。近代理論に入るためには統計熱学の項をも含め化学平衡の章を読んでいただく必要がある。非平衡系の熱力学の項は今後の発展のために付け足したものであるが化学量数概念の理解には有用なものである。小活字の部分はとくに興味のある読者のために補足したもので、通読には省略しても差支えない。

昭和 39 年 10 月 20 日

慶 伊 富 長

第1卷 触媒反応速度論

執筆者

所 属	氏 名	担当項	
東京工業大学（理工）	慶 伊 富 長	1.	4.5
		2.1	4.6
		} 2.10	5
		3.1	6.1
		} 3.7	6.5
カナダ国立研究所 (Division of Applied Chemistry, National Research Council, Canada)	雨 宮 良 三	4.1	
		} 4.4	

第1卷 触媒反応速度論

執筆者

所 属	氏 名	担当項	
東京工業大学 (理工)	慶 伊 富 長	1.	4.5
		2.1	4.6
		2.10	5
		3.1	6.1
		3.7	6.5
カナダ国立研究所 (Division of Applied Chemistry, National Research Council, Canada)	雨 宮 良 三	4.1	
		4.4	

目 次

1. 総 論

1・1	化学変化と反応速度	1
1・2	触媒, 触媒作用, 触媒反応	3
1・3	素反応と反応径路	4
1・4	触媒の活性と選択性	6
1・5	触媒反応速度の記述と解釈	7
1・6	触媒と化学平衡	9
1・7	固体触媒と吸着	10
1・8	化学動力学の手法と理論	11
1・9	反応速度理論	12
1・10	触媒作用の理論	13

2. 化学平衡の熱力学

2・1	熱力学の方法と対象	15
2・2	熱力学的諸概念と諸定義	16
2・2・1	相と熱力学変数	16
2・2・2	閉じた系と開いた系	16
2・2・3	化学反応の量論	16
2・2・4	反応速度の定義	18
2・3	熱力学第1法則と熱力学基本式, 諸関数	19
2・3・1	熱力学第1法則	19
2・3・2	熱 容 量	20
2・3・3	エンタルピー	22
2・3・4	クラジウス・キルヒホッフ式	23
2・3・5	偏分モルエンタルピー	24
2・4	熱力学第2法則と熱力学基本式, 諸関数	25
2・4・1	可逆変化と不可逆変化	25
2・4・2	熱力学第2法則とエントロピー	26

2 目 次

2・4・3 熱力学的ポテンシャル	27
2・5 化学ポテンシャルと相律	29
2・5・1 化学ポテンシャルと相律	29
2・5・2 理想気体 $pV=nRT$ の化学ポテンシャル	30
2・5・3 二つの相の平衡	31
2・5・4 多成分系の平衡, 相律	32
2・6 化学平衡	33
2・6・1 化学平衡の条件	33
2・6・2 化学親和力	34
2・6・3 平衡定数	35
2・6・4 標準生成熱	36
2・7 活動度とフガシチ	38
2・7・1 絶対活動度	38
2・7・2 活動度と逸散能フガシチ	38
2・8 不可逆過程の熱力学	39
2・8・1 反応速度と化学親和力	39
2・8・2 エントロピー生成とオンセージャーの定理	41
2・8・3 化学反応に対する不可逆過程の熱力学	41
2・8・4 定常状態とルシャトリエの原理	44
2・9 統計熱力学の方法	46
2・10 分配関数	49

3. 吸 着

3・1 吸着現象と固体触媒	53
3・1・1 固体触媒作用と吸着	53
3・1・2 吸着現象の記述	54
3・1・3 現象の発見より現在まで	55
3・2 吸着の熱力学	56
3・2・1 ギブズの吸着式	56

3・2・2 吸着の熱力学諸量	59
3・2・3 吸着状態式	63
3・3 吸着等温線の諸形式	65
3・3・1 吸着等温線の型	65
3・3・2 ヘ ン リ ー 型	66
3・3・3 ラ ン グ ミ ュ ア 型	67
3・3・4 フロイドドリッヒ型	68
3・3・5 フルムキン-チョムキン型	69
3・3・6 B E T 型	70
3・3・7 フレンケル-ホルゼー型	70
3・3・8 階段型, ヒステリシス等温線	71
3・4 吸着型の理論	71
3・4・1 吸着ポテンシャル説	71
3・4・2 毛 管 凝 縮 説	74
3・4・3 単分子膜吸着説	75
3・4・4 多分子層吸着説	77
3・4・5 不均一表面吸着説: 表面吸着エネルギー分布関数法	79
3・4・6 階段型等温線の理論	83
3・5 吸着熱とその理論	84
3・5・1 物理吸着と化学吸着	84
3・5・2 化学吸着熱曲線と初期吸着熱	85
3・5・3 化学吸着熱の理論	86
3・5・4 物理吸着熱の理論	88
3・6 吸 着 速 度	89
3・6・1 多孔性吸着剤への吸着速度	89
3・6・2 化学吸着速度式	91
3・6・3 化学吸着速度と吸着型	92
3・7 混合ガス吸着	93
3・7・1 混合ガス吸着	93
3・7・2 ラ ン グ ミ ュ ア 型 混 合 吸 着	94
3・7・3 各 種 吸 着 式	96

4. 化学動力学

4・1 化学動力学の基礎	99
4・1・1 動的質量作用の法則	99
4・1・2 一 次 反 応	101
4・1・3 二 次 反 応	103
4・1・4 反応次数の決定	106
4・1・5 活性化エネルギー	110
4・1・6 活性化エネルギー	113
4・2 素 反 応	117
4・2・1 素 反 応	117
4・2・2 定常状態と律速段階	118
4・2・3 見掛けの活性化エネルギー	121
4・3 均一系触媒反応	122
4・3・1 気相触媒反応	123
4・3・2 酸塩基触媒反応(溶液内反応)	125
4・4 不均一系触媒反応	129
4・4・1 不均一系触媒反応の特徴	129
4・4・2 ラングミュア-ヒンシェルウッド機構	131
4・4・3 リディール機構	142
4・4・4 ハウゲンおよびワトソンの取り扱い	144
4・4・5 不均一触媒反応における活性化エネルギー	146
4・4・6 速度式と反応機構	149
4・5 拡散現象と反応速度	150
4・5・1 拡散現象, 拡散定数	150
4・5・2 拡散速度, 拡散律速	151
4・5・3 細孔内反応(反応吸収: 八田理論)	153
4・6 触媒反応の選択性と動力学	157
4・6・1 触媒の選択性	157
4・6・2 触媒反応の選択性と選択率	158
4・6・3 逐次反応アセチレン水素化反応の選択性	161

5. 統計力学的反応速度論

5・1	アレニウス説から絶対反応速度論	163
5・2	絶対反応速度論	166
5・3	活性エネルギーの推算と活性錯合体の構造、 通過係数	173
5・4	通過係数	177
5・5	絶対反応速度論の熱力学的解釈とその応用	180
5・6	不均一系触媒反応の統計力学的理論（堀内 理論）	182

6. 触媒反応機構

6・1	反応機構考察に有用な経験則：LFER と補 償効果	189
6・1・1	自由エネルギーの直線関係	189
6・1・2	LFER の応用：火山型触媒序列	190
6・1・3	補償効果	195
6・2	同位元素の交換反応，再分布反応および反 応速度の同位元素効果	199
6・2・1	交換反応速度	200
6・2・2	同位元素再分布反応	202
6・2・3	反応速度の同位元素効果	209
6・3	反応経路の熱力学と化学量数	211
6・3・1	定常反応速度	211
6・3・2	化学量数の決定	213
6・4	エチレン水素化反応の機構	214
6・4・1	エチレン水素化反応機構研究の歴史	214
6・4・2	エチレン水素化の構造	221

6 目 次

6・5 アンモニア合成反応の機構	224
6・5・1 アンモニア合成反応機構研究の歴史	224
6・5・2 チョムキン-ピジェフ説	225
6・5・3 アンモニア合成反応中の吸着(田丸の研究)...	227
6・5・4 アンモニア分解反応における化学量数	230

1. 総 論

1・1 化学変化と反応速度

窒素と水素とからアンモニアが生じる化学変化が進行しているとき、それぞれの変化量は



のように、窒素と水素の減少分は1対3の割合であり、アンモニアは窒素の減少分の2倍だけ増加するという関係にある。この三成分の変化速度はお互に異なっているが、それらの間にはこのような一定の比例関係があるから、窒素の減少速度でも水素のでも、あるいはアンモニアの増加速度でも、どれか一つを指定することによって化学変化(1・1)式の起こる速度を表わすことができる。化学変化の起こる速度を反応速度 (reaction rate, reaction velocity) という。

いま、窒素 n_0^{N} モルと水素 n_0^{H} モルとから反応をはじめ t 時間後に n^{A} モルのアンモニア、 n^{N} モルの窒素、 n^{H} モルの水素の混合ガスとなったとすれば

窒素の減少量 $n_0^{\text{N}} - n^{\text{N}}$ モル

水素の減少量 $n_0^{\text{H}} - n^{\text{H}}$ モル

アンモニアの増加量 n^{A} モル

これらの変化量の間には上の議論から

$$\frac{n_0^{\text{N}} - n^{\text{N}}}{1} = \frac{n_0^{\text{H}} - n^{\text{H}}}{3} = \frac{n^{\text{A}}}{2} \quad (1 \cdot 2)$$

なる関係が成立する。各項の分母分子にそれぞれの分子量 (M^{N} のように書く) を乗ずると

$$\frac{M^{\text{N}}(n_0^{\text{N}} - n^{\text{N}})}{M^{\text{N}}} = \frac{M^{\text{H}}(n_0^{\text{H}} - n^{\text{H}})}{3 M^{\text{H}}} = \frac{M^{\text{A}} n^{\text{A}}}{2 M^{\text{A}}} \quad (1 \cdot 3)$$

各項の分子はそれぞれの変化重量 (m^{N} のように書くことにして) を表わしている。減少を負符号で示すことに約束すれば上式は

$$\frac{-(m_0^{\text{N}} - m^{\text{N}})}{-M^{\text{N}}} = \frac{-(m_0^{\text{H}} - m^{\text{H}})}{-3M^{\text{H}}} = \frac{m^{\text{A}}}{2M^{\text{A}}} \equiv \xi \quad (1 \cdot 4)$$

ξ は比例定数を表わす。この関係から次の手続で

$$-(m_0^{\text{N}} - m^{\text{N}}) = -M^{\text{N}} \xi$$

$$-(m_0^{\text{H}} - m^{\text{H}}) = -3M^{\text{H}} \xi$$

$$+) \quad m^{\text{A}} = 2M^{\text{A}} \xi$$

$$-(m_0^{\text{N}} - m^{\text{N}}) - (m_0^{\text{H}} - m^{\text{H}}) + m^{\text{A}} = (-M^{\text{N}} - 3M^{\text{H}} + 2M^{\text{A}}) \xi \quad (1 \cdot 5)$$

(1・5)式の左辺は質量保存則によって零である。すなわち、窒素と水素の減少重量の和はアンモニアの生成重量に等しくなければならないからである。さて(1・4)式から ξ は零でないことが明白であるから、(1・5)式より

$$-M^N - 3M^H + 2M^A = 0 \quad (1 \cdot 6)$$

$$\text{または} \quad M^N + 3M^H = 2M^A \quad (1 \cdot 7)$$

が成立しなければならない。この最後の結果を表わすのが化学方程式



なのである。この手続からもわかるように(1・6)式は任意の数を乗じても成立するから、(1・7)式の両辺に任意の数が乗じられたものもまた成立する。すなわち、化学方程式は変化量のあいだの比例関係を表わすものであり、化学変化における質量保存則の表現にはかならない。いま、分数の係数を含まずそれ以上簡約できないように化学方程式を書くことに約束しよう。(1・7)式や(1・8)式はそのように表わしたものである。さて(1・4)式で用いた比例定数 ξ は、実は(1・2)式の比例定数でもあり、 t 時間後の各成分変化量とそれぞれ一定比で結ばれた量である。その一定比とは、たとえば水素では

$$(n_0^H - n^H)/3 = \xi$$

であるから、3, これは、化学方程式(1・8)式における H_2 の係数、すなわち、化学量論数(stoichiometric coefficient)である。だから、 ξ は各成分の変化モル数をその化学量論数で除して得られるところの一種の代表的変化モル数である。これを反応度合(extension of reaction),あるいは反応座標*(reaction coordinate)と呼ぶ。この ξ の時間的変化(モル/時間)を化学反応(1・8)式の反応速度と呼ぶことにする。そうすれば、窒素の減少速度とか水素のとか、アンモニア生成速度とか特定成分による表わし方をさけることができる。(1・2)式から

$$-\frac{dn^N}{1} = -\frac{dn^H}{3} = \frac{dn^A}{2} = d\xi \quad (1 \cdot 9)$$

$$\text{ゆえに} \quad \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn^N}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn^H}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn^A}{dt} \quad (1 \cdot 10)$$

以上を一般的に言い直せば次のようになる。

化学反応

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \cdots + \nu_i M_i = \nu_{i+1} M_{i+1} + \nu_{i+2} M_{i+2} + \cdots + \nu_{i+j} M_{i+j} \quad (1 \cdot 11)$$

の反応速度は

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{dt} = \cdots = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_{i+1}} \frac{dn_{i+1}}{dt}$$

*) ここに言う反応座標とは熱力学的座標の意味である。5の反応速度理論における反応の座標と混同しないように注意されたい。

$$= \frac{1}{\nu_{i+2}} \frac{dn_{i+2}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_{i+j}} \frac{dn_{i+j}}{dt} \quad (1 \cdot 12)$$

で表わす。この反応速度はこの化学反応を (1・11) 式のように表わしてあることから出てくる。(1・11) 式の両辺を l 倍した化学方程式より出発したときには、 de/dt は各成分の変化速度の $1/\nu_i$ に等しくなる。したがって、常に反応速度の大きさを言う場合には、その化学反応にいかなる化学方程式を採用しているかを明らかにしておく必要がある。

1.2 触媒, 触媒作用, 触媒反応

ガラス容器にエチレンと水素とを入れ放置しても常温では何の変化も起こらない。400°C 位の高温であれば化学変化



が起こる。この反応は発熱反応 (約 33 kcal/mol) であるから、ルシャトリエ・ブラウンの原理により、温度が低いほどエタンをより多く生じて平衡となる。したがって、常温で反応 (1・13) 式が起こらないのは、化学平衡に達してしまっているためではなく、反応速度がきわめて小さいからである。

さて、ガラス容器のなかに還元したばかりのニッケル粉末をほんの少量加えてやると常温でも反応 (1・13) 式がかなり早く起こる。白金の粉末でもパラジウムの粉末でも同じような働きをする。これらの金属は明らかに (1・13) 式の反応速度を大きくしたのである。しかもこのさいにこれらの金属は (1・13) 式の化学方程式を変えるようなことはしていない。窒素と水素とからアンモニアを生じる化学変化も同様に鉄を主成分とする物質の共存で早い速度で進行する。このように自らは化学方程式のなかに現われることなく、反応速度に影響を与える物質を触媒 (Catalyst) と呼び、そのような作用を触媒作用 (catalytic action) と言う。ここでわかるように、触媒とはある物質が触媒作用を持つときに与えられる名称であって、いわばその機能によって与えられる定義である。したがって、特定の化学反応の速度に影響を与えるという前提があってはじめてニッケル触媒とかバナジン触媒とか呼ばれるものであり、反応を離れてニッケル触媒などというものがあるわけではない。

さて、化学変化 (1・13) 式は触媒のないときでも高温で起こることは上に述べた。そのとき反応は気相で起こっているから、気相均一反応と呼ばれる。固体触媒の共存で反応が起こっているとき系は気相と固体からなっているので不均一系であるから、不均一系触媒反応 (Heterogeneous Catalysis) と呼ばれている。アセトアルデヒドの分解反応

