



不均一触媒の化学反応速度の 解析に関する考察

SCE・Net 鶴田邦弘(技術士 化学部門)

R-103
発行日
2025.5.6

1. 序論

触媒は、反応の前後で自らは変化せずに、特定の化学反応の反応速度を加速させる材料である。不均一触媒は、金属や金属酸化物などの固体触媒で、気体や液体の反応物を化学反応させる際にこれらの触媒への吸着が関与するので、その反応機構は複雑である。そのため、触媒を初めて学ぶ一般技術者にとって、反応速度の解析は理解し難い内容である。

本報は、不均一触媒の化学反応速度を、多くの触媒に適用されるラングミュアヒンシェルウッド反応機構を基にして、著者の解析経験を基に一般技術者向けに分かり易く解説した内容である。

2. 不均一触媒とその反応機構

不均一触媒(以下、触媒と称す)は、自動車の排気ガス浄化やガソリンの製造などに使用される固体触媒である。触媒が気体や液体の反応物との化学反応を促進させるのは、反応物を化学吸着して活性化させるためであり、触媒の良好な化学吸着は、反応物が分解して吸着する解離吸着を促進して反応物の反応性を高める。このため、触媒の活性(低温動作、速い反応速度)は、触媒材料の反応物に対する化学吸着性に大きく依存する。例えば、触媒による炭化水素と酸素の酸化反応は、酸素を適度に吸着する白金やパラジウムを触媒として使用すると高い活性が得られるが、金を使用すると酸素の吸着が極めて少ないので活性が乏しく、酸化カルシウムを用いると酸素の吸着が強過ぎるので触媒表面の多くが酸素で覆われてしまい活性が乏しくなる。

触媒の化学反応は、(1)反応物の触媒への吸着、(2)触媒に吸着した反応物の表面反応、(3)生成物の触媒からの脱着、の少なくとも3過程を経由して進行する。この少なくとも3過程の内、反応速度が最も遅い過程が、触媒全体の化学反応速度を支配する(律速と称す)ので、反応物や生成物の触媒材料への吸着性と表面反応性と脱着性を考慮した反応速度の解析が必要である。

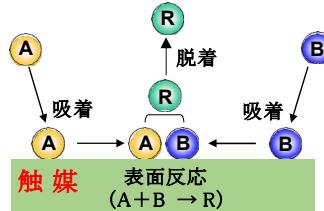
触媒の反応速度は、固体表面に均一な吸着サイトが存在し分子や原子が化学吸着して単分子層が形成されるラングミュア吸着式を基にしている。この吸着式は、反応物の圧力を P 、反応物の触媒への吸着割合を θ とすると、吸着速度(v^+)は、反応物の圧力(P)と未吸着割合($1 - \theta$)に比例するので吸着係数を k^+ とすると $v^+ = k^+ P (1 - \theta)$ である。一方、脱着速度(v^-)は、吸着割合(θ)に比例するので脱着係数を k^- とすると、 $v^- = k^- \theta$ である。反応速度(v)は $v = v^+ - v^-$ であるが、吸着平衡では吸着と脱着の速度が等しいので、 $k^+ P (1 - \theta) = k^- \theta$ となる。これらの関係より、 $\theta = (k^+ / k^-) P / \{1 + (k^+ / k^-) P\}$ となり、吸着平衡定数(K)を $K = k^+ / k^-$ とすると、吸着割合(θ)は $\theta = KP / (1 + KP)$ となり、触媒の速度式は吸着割合(θ)に関する式になる。

触媒の反応機構は種々あるが、多くの触媒はラングミュアヒンシェルウッド反応機構に従うと考えられている。なお、実際の触媒反応は、触媒反応の前段階(気体や液体の反応物が触媒の表面に拡散などで運ばれる段階)、または、触媒反応の後段階(触媒の表面から気体や液体の生成物が拡散などで運ばれる段階)がある。これら拡散段階の反応速度が最も遅く、触媒反応を含む全体の反応速度を支配すること(拡散律速)が時折あるので、注意が必要である。

3. 触媒のラングミュアヒンシェルウッド反応機構とその基本反応速度式

ラングミュアヒンシェルウッド反応機構は、全ての反応物が触媒の表面にいったん吸着し、吸着した反応物同士の化学反応を経て、全ての生成物が触媒の表面から脱着する反応機構である。

触媒によって反応物(AとB)が反応して生成物(R)を生成する
触媒反応($A+B \rightarrow R$)は、(1)反応物(A)の触媒への吸着、(2)反応物(B)の触媒への吸着、(3)触媒に吸着した反応物(A)と反応物(B)が反応して生成物(R)を生成する表面反応、(4)生成物(R)の触媒からの脱着、の4段階で進行するとする。



図はラングミュアヒンシェルウッド反応機構の模式図である。図 ラングミュアヒンシェルウッド反応機構 各成分は触媒表面を取り合う等価の競争者であり、触媒への吸着性が一定としたモデルで基本反応速度式を構築した(第3章は、巻末資料の番号1を参考に大幅加筆と微修正を行った)。

触媒に吸着している成分は反応物(A)と反応物(B)と生成物(R)である。各々の成分の吸着割合を θ_A 、 θ_B 、 θ_R とし、未吸着割合を $\theta_{\text{空隙}}$ とすると、 $\theta_{\text{空隙}} = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_R$ である。吸着係数を k^+ とし脱着係数を k^- とすると、吸着平衡定数(K)は $K = k^+ / k^-$ であり、各々の成分の吸着平衡定数を K_A 、 K_B 、 K_R とした。また、各々の成分の分圧は P_A 、 P_B 、 P_R とした。

例えば、反応物(A)の吸着平衡は、 $k^+ A P_A \theta_{\text{空隙}} = k^- A \theta_A$ である。この式を整理すると、次式の $\theta_A = (k^+ A / k^- A) P_A \theta_{\text{空隙}} = K_A P_A \theta_{\text{空隙}}$ が成立する。反応物(B)や生成物(R)も同様にして次式の $\theta_B = K_B P_B \theta_{\text{空隙}}$ 、 $\theta_R = K_R P_R \theta_{\text{空隙}}$ が成立する。 $1 = \theta_{\text{空隙}} + \theta_A + \theta_B + \theta_R$ の関係式より、 $1 = \theta_{\text{空隙}} + K_A P_A \theta_{\text{空隙}} + K_B P_B \theta_{\text{空隙}} + K_R P_R \theta_{\text{空隙}}$ で、 $\theta_{\text{空隙}} = 1 / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)$ となる。 θ_A 、 θ_B 、 θ_R に関する前式の $\theta_{\text{空隙}}$ に、 $[\theta_{\text{空隙}} = 1 / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)]$ を代入すると、 $\theta_A = K_A P_A \theta_{\text{空隙}} = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)$ 、 $\theta_B = K_B P_B \theta_{\text{空隙}} = K_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)$ 、 $\theta_R = K_R P_R \theta_{\text{空隙}} = K_R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)$ 、が成立する。

この化学反応($A+B \rightarrow R$)の平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)は、 $K_p^{\text{平衡}} = P_R / (P_A P_B)$ である。反応物や生成物が吸着した触媒サイトは(S)として、各段階の速度式を以下の様に構築した。

3. 1 反応物(A)が吸着律速の吸着速度式

反応物(A)の触媒への吸着は $[A+S \rightleftharpoons A(S)]$ である。前述より、この吸着の速度式(v_A)は、
 $v_A = v^+ A - v^- A = k^+ A P_A \theta_{\text{空隙}} - k^- A \theta_A$ である。A(S)と吸着平衡の仮想的分圧 P_A^* の想定より、
 $\theta_{\text{空隙}} = 1 / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R)$ である。 $\theta_A = K_A P_A^* / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R)$ より、
 $v_A = k^+ A P_A / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R) - k^- A K_A P_A^* / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R)$ 。

反応($A+B \rightarrow R$)の平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)は、 $K_p^{\text{平衡}} = P_R / (P_A^* P_B)$ で $P_A^* = P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B)$ 。

左向き反応 $[k^- A K_A P_A^* / (1 + \dots + K_R P_R)]$ を右向き反応への変換するために、 $[K_A = k^+ A / k^- A]$ の関係の活用で、 $[k^- A K_A] = [k^- A]$ としさるに、 $[P_A^*] = [P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B)]$ を代入すると、
 $v_A = k^+ A P_A / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R) - k^- A K_A P_A^* / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R)$
 $= k^+ A P_A / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R) - k^- A \{ P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B) \} / (1 + K_A P_A^* + K_B P_B + K_R P_R)$
 $= k^+ A [P_A - \{ P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B) \}] / \{ 1 + K_A P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B) + K_B P_B + K_R P_R \}$ となる。

吸着[A+S ⇌ A(S)]が右向きに進行する場合の基本吸着速度式

吸着[A+S ⇌ A(S)]が右向き(不可逆)に進行すると、平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)が非常に大きくなつて、 $[P_A \gg P_R/(K_p^{\text{平衡}} P_B)]$ となり、 $[P_A - P_R/(K_p^{\text{平衡}} P_B) \approx P_A]$ と近似できる。すると、この右向きの速度式は、 $v_A \approx k^{\rightarrow}_{A\bar{A}} P_A / \{1 + K_A P_A / (K_p^{\text{平衡}} P_B) + K_B P_B + K_R P_R\}$ と近似できる。

3. 2 反応物(B)が吸着律速の吸着速度式

反応物(B)の触媒への吸着は[B+S ⇌ B(S)]である。前述より、この吸着の速度式(v_B)は、 $v_B = v^{\rightarrow}_B - v^{\leftarrow}_B = k^{\rightarrow}_B P_B \theta_{\text{空隙}} - k^{\leftarrow}_B \theta_B$ となる。

B(S)と吸着平衡の仮想的分圧 P_B^* の想定より、

$$\theta_{\text{空隙}} = 1 / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R) , \quad \theta_B = K_B P_B^* / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R) \text{ なので,}$$

$$v_B = k^{\rightarrow}_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R) - k^{\leftarrow}_B K_B P_B^* / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R)$$

反応(A+B→R)の平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)は、 $K_p^{\text{平衡}} = P_R / (P_A P_B^*)$ で $P_B^* = P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A)$

左向き反応 [$k^{\leftarrow}_B K_B P_B^* / (1 + \dots + K_R P_R)$] を右向き反応への変換するために、 $[K_B = k^{\rightarrow}_B / k^{\leftarrow}_B]$ の関係の活用で、 $[k^{\leftarrow}_B K_B] = [k^{\rightarrow}_B]$ としさるに、 $[P_B^*] = [P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A)]$ を代入すると、

$$v_B = k^{\rightarrow}_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R) - k^{\leftarrow}_B K_B P_B^* / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R)$$

$$= k^{\rightarrow}_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R) - k^{\rightarrow}_B \{P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A)\} / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* + K_R P_R)$$

$$= k^{\rightarrow}_B [P_B - \{P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A)\}] / (1 + K_A P_A + K_B P_B^* / (K_p^{\text{平衡}} P_A) + K_R P_R) \text{ となる。}$$

吸着[B+S ⇌ B(S)]が右向きに進行する場合の基本吸着速度式

吸着[B+S ⇌ B(S)]が右向き(不可逆)に進行すると、平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)が非常に大きくなつて $[P_B \gg P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A)]$ となり、 $[P_B - P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A) \approx P_B]$ と近似できる。すると、この右向きの速度式は、 $v_B \approx k^{\rightarrow}_B P_B / \{1 + K_A P_A + K_B P_B / (K_p^{\text{平衡}} P_A) + K_R P_R\}$ と近似できる。

3. 3 反応物(A)と(B)が反応して生成物(R)を生成する表面反応律速の速度式

吸着した反応物(AとB)で生成物(R)を生成する触媒の表面反応[A(S)+B(S) ⇌ R(S)]の速度式(v_{ABR})は、 $v_{ABR} = v^{\rightarrow}_{ABR} - v^{\leftarrow}_{ABR}$ で、この化学反応の右向き反応速度係数を k^{\rightarrow}_{ABR} 、左向き反応速度係数を k^{\leftarrow}_{ABR} とすると、 $v_{ABR} = k^{\rightarrow}_{ABR} \theta_A \theta_B - k^{\leftarrow}_{ABR} \theta_R \theta_{\text{空隙}}$ である。

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R) , \quad \theta_B = K_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)$$

$$\theta_R = K_R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R) , \quad \theta_{\text{空隙}} = 1 / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R) \text{ を活用して、}$$

$$v_{ABR} = k^{\rightarrow}_{ABR} \{K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)\} \{K_B P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)\}$$

$$- k^{\leftarrow}_{ABR} \{K_R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)\} / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)$$

$$= (k^{\rightarrow}_{ABR} K_A P_A K_B P_B - k^{\leftarrow}_{ABR} K_R P_R) / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2$$

平衡状態($v_{ABR}=0$)では [$k^{\leftarrow}_{ABR} K_R P_R = k^{\rightarrow}_{ABR} K_A P_A K_B P_B$] である。反応の平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)の $[K_p^{\text{平衡}} = P_R / (P_A P_B)]$ を上式に代入し、 $k^{\leftarrow}_{ABR} K_R P_R = k^{\rightarrow}_{ABR} K_A P_A K_B P_B = k^{\rightarrow}_{ABR} K_A K_B (P_R / K_p^{\text{平衡}})$ が成立し、 $v_{ABR} = k^{\rightarrow}_{ABR} K_A K_B (P_A P_B - P_R / K_p^{\text{平衡}}) / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2$ となる。

反応物(AとB)が反応し生成物(R)を生成する右向き反応が進行する基本表面反応速度式

表面反応[A(S)+B(S) ⇌ R(S)]が右向き(不可逆)に進行すると、 $K_p^{\text{平衡}}$ が非常に大きくなつて $[P_A P_B \gg P_R / K_p^{\text{平衡}}]$ となり、 $[P_A P_B - P_R / K_p^{\text{平衡}} \approx P_A P_B]$ と近似できる。そのため、表面反応の速度は、 $v_{ABR} \approx k^{\rightarrow}_{ABR} K_A K_B P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2$ と近似できる。

3. 4 生成物(R)脱着律速の脱着速度式

生成物(R)の触媒から脱着は[R(S) ⇌ R]である。この脱着の速度式(v_R)は、
 $v_R = v^+ - v^- = k^+ R P_R \theta_{\text{空隙}} - k^- R \theta_R$ となる。

R(S)と吸着平衡の仮想的分圧 P_R^{**} の想定より、
 $\theta_{\text{空隙}} = 1 / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**})$ 、 $\theta_R = K_R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**})$ を代入し、
 $v_R = k^+ R P_R^{**} / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**}) - k^- R K_R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**})$ 。
左向き反応 [$k^- R K_R P_R / (1 + \dots + K_R P_R^{**})$] を右向き反応への変換するために、 $K_R = k^+ R / k^- R$ の関係の活用で [$k^- R K_R = [k^- R]$] とし、さらに前記の様に [$P_R^{**} = [K_p^{\text{平衡}} P_A P_B]$] を代入すると、
 $v_R = k^+ R P_R^{**} / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**}) - k^- R K_R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**})$
 $= k^+ R (K_p^{\text{平衡}} P_A P_B) / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**}) - k^- R P_R / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R^{**})$
 $= k^- R K_p^{\text{平衡}} (P_A P_B - P_R / K_p^{\text{平衡}}) / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B)$ となる。

脱着[R(S) ⇌ R]が右向きに進行する場合の基本脱着速度式

脱着[R(S) ⇌ R]が右向き(不可逆)に進行すると、平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)が非常に大きくなつて、
[$P_A P_B \gg P_R / K_p^{\text{平衡}}$] で、 $[P_A P_B - P_R / K_p^{\text{平衡}} \approx P_A P_B]$ と近似できる。すると、この右向きの速度式は、
 $v_R \approx k^- R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B)$ と近似できる。

4. 反応速度式のラングミュアヒンシェルウッド反応機構による解析事例

実際の反応は、反応が右向きに進行して、平衡分圧定数($K_p^{\text{平衡}}$)が非常に大きい [$K_p^{\text{平衡}} \gg 1$]。また、各成分の分圧(P)や触媒への吸着性を表す吸着平衡定数(K)の値は、各々異なりこれらの積[KP]の大小関係で、ラングミュアヒンシェルウッド反応機構は種々の速度式に変化する。

対象成分の触媒への吸着が非常に弱いと[吸着平衡定数(K)が微少]、その成分分圧(P)が高くても [$0 \ll \text{分圧}(P) < 1$]、その積[KP]は非常に小さい値になるので、基本速度式の分母に存在する対象成分の積を [KP ≈ 0] として扱う場合が多い。対象成分の触媒への吸着が非常に強いと[吸着平衡定数(K)が非常に大きい]、その成分分圧(P)が低くても [$0 < \text{分圧}(P) \ll 1$]、その積[KP]は大きな値になるので、基本速度式の分母に存在する対象成分の積を [KP ≫ 1] と扱う場合が多い。一方、成分の触媒への吸着が中程度だと[吸着平衡定数(K)が中程度]、その成分分圧(P)が中程度でも [$0 < \text{分圧}(P) < 1$]、基本速度式の分母に存在する対象成分の積[KP]はそのまま存続させて使用する場合が多い。

触媒反応は、(1)反応物(A)の吸着、(2)反応物(B)の吸着、(3)反応物(A)と(B)の反応で生成物(R)が生成する表面反応、(4)生成物(R)の脱着、の 4 段階の内、反応速度が最も遅い段階が全体の反応速度を支配する(律速と称す)。反応速度の解析は、起こっている化学反応の分圧(または濃度)の時間特性を満足する速度式をまず算出し、算出速度式を各律速段階の基本速度式と比較して、最終的にどの段階が律速でどの様な速度式で反応が進行するかを確定することで行う。

反応温度が高いほど、触媒が関係する一連の反応速度は増大するが、反応律速か拡散律速によって、反応速度の温度依存性が異なる。反応律速は、触媒反応(吸着、表面反応、脱着)の反応速度が全体速度を支配し、低温側で見られる。拡散律速は、反応物や生成物の拡散速度が全体速度を支配し、高温側で見られるが、反応速度の温度依存性が反応律速より緩やかである。

4. 1 触媒反応(A+B→R)における反応速度式の解析事例

反応が右向きに大きく進行するので、 $[K_p^{\text{平衡}} \gg 1]$ として解析している。

反応物(A)の吸着律速 …… 基本式 $v_A = k^{-A} P_A / [1 + K_A P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B) + K_B P_B + K_R P_R]$

事例 1: 各々の成分の触媒への吸着が非常に弱いと $[1 \gg K_A P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_B), K_B P_B, K_R P_R]$ 、基本式の分母は[分母 ≈ 1]と近似できるので、反応物 A の吸着律速における反応速度式は、 $v_A \approx k^{-A} P_A$ と近似して、 P_A に対して 1 次反応となる。

事例 2: 反応物(A)が吸着律速であり、吸着の強さが $A > B \gg R$ や、 $K_B P_B \gg 1 + K_R P_R, K_p^{\text{平衡}} \gg 1$ であると、基本式の分母は[分母 $\approx K_B P_B$]と近似できるので、反応物 A の吸着律速における反応速度式 v_A は、 $v_A \approx (k^{-A} / K_B) (P_A / P_B)$ と近似し、 P_A に対して 1 次、 P_B に対して逆 1 次反応となる。

反応物(B)の吸着律速 …… 基本式 $v_B = k^{-B} P_B / [1 + K_A P_A + K_B P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A) + K_R P_R]$

事例 3: 各々の成分の触媒への吸着が非常に弱いと $[1 \gg K_A P_A, K_B P_R / (K_p^{\text{平衡}} P_A), K_R P_R]$ 、基本式の分母は[分母 ≈ 1]と近似できるので、反応物 B の吸着律速における反応速度式は、 $v_B \approx k^{-B} P_B$ と近似して、 P_B に対して 1 次反応となる。

事例 4: 反応物(B)が吸着律速であり、吸着の強さが $B > A \gg R$ や、 $K_A P_A \gg 1 + K_R P_R, K_p^{\text{平衡}} \gg 1$ であると、基本式の分母は[分母 $\approx K_A P_A$]と近似できるので、反応物 B の吸着律速における反応速度式 v_B は、 $v_B \approx (k^{-B} / K_A) (P_B / P_A)$ と近似し、 P_A に対して逆 1 次、 P_B に対して 1 次の反応となる。

表面反応律速 …… 基本式 $v_{ABR} = k^{-ABR} K_A K_B P_A P_B / [(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2]$

事例 5: 反応物 A の触媒への吸着が非常に強く、反応物 B と生成物 R の吸着が非常に弱いと $[K_A P_A \gg 1 + K_B P_B + K_R P_R]$ 、基本式の分母は[分母 $\approx (K_A P_A)^2$]と近似できるので、表面反応律速における反応速度は、 $v_{ABR} \approx k^{-ABR} (K_B / K_A) (P_B / P_A)$ と近似し、 P_A に対して逆 1 次反応、 P_B に対して 1 次反応となる。これに加えて、反応物 B の分圧(P_B)は一定であり、反応物 A の分圧(P_A)が反応物 B の分圧(P_B)より非常に低い状態($P_A \ll P_B$)で変化すると、 P_A に対して逆 1 次反応となる。

事例 6: 反応物 B の触媒への吸着が非常に強く、反応物 A と生成物 R の吸着が非常に弱いと $[K_B P_B \gg 1 + K_A P_A + K_R P_R]$ 、基本式の分母は[分母 $\approx (K_B P_B)^2$]と近似できるので、表面反応律速における反応速度は、 $v_{ABR} \approx k^{-ABR} (K_A / K_B) (P_A / P_B)$ と近似し、 P_A に対して 1 次反応、 P_B に対して逆 1 次反応となる。これに加えて、反応物 A の分圧(P_A)は一定であり、反応物 B の分圧(P_B)が反応物 A の分圧(P_A)より非常に低い状態($P_B \ll P_A$)で変化すると、 P_B に対して逆 1 次反応となる。

生成物の脱着律速 …… 基本式 $v_R = k^{-R} K_p^{\text{平衡}} P_A P_B / [(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B)]$

事例 7: 生成物 R の触媒への吸着が非常に強く、反応物 A と反応物 B の吸着が非常に弱いと $[K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B \gg 1 + K_A P_A + K_B P_B]$ 、基本式の分母は[分母 $\approx K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B$]と近似できるので、生成物の脱着律速における反応速度式は次式に近似され、0 次反応となる(P_A や P_B に依存せず)。

$$v_R \approx k^{-R} K_p^{\text{平衡}} P_A P_B / (K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B) \approx (k^{-R} / K_R)$$

事例 8: $[K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B] \approx [K_R P_R]$ と近似すると、生成物 R の触媒への吸着が非常に強く、反応物 A と反応物 B の吸着が非常に弱いと $[K_R P_R \gg 1 + K_A P_A + K_B P_B]$ 、基本式の分母は[分母 $\approx K_R P_R$]と近似でき、生成物の脱着律速における反応速度式は次式となる。

$$v_R \approx k^{-R} K_p^{\text{平衡}} P_A P_B / (K_R P_R) \approx k^{-R} (K_p^{\text{平衡}} / K_R) (P_A P_B / P_R)$$

この反応速度式は、 P_A や P_B に対して1次反応、 P_R に対して逆1次反応となる。

事例9: 基本式の分母は、[分母 = $(1 + K_B P_B) + (K_A + K_R K_p^{\text{平衡}} P_B) P_A$]と纏めることができる。反応物AとBの吸着が非常に弱いと $[1 \gg K_A P_A, K_B P_B]$ 、分母は[分母 $\approx 1 + K_R K_p^{\text{平衡}} P_B P_A$]と近似できるので、生成物Rの脱着律速における反応速度式は、次式に近似され P_A や P_B に対してn次反応($0 < n < 1$)となる。 $v_R \approx k^{-R} K_p^{\text{平衡}} P_A P_B / (1 + K_R K_p^{\text{平衡}} P_A P_B)$

これに加え、分圧(P_B)が一定で、分圧(P_A)が $[P_A \ll P_B]$ で変化すると、 P_A に対してn次反応となる。

4. 2. 触媒反応で実測した反応速度式から律速段階を推定した具体的な事例

4. 2. 1 活性炭に担持した白金・パラジウム触媒による空気中の一酸化炭素の酸化反応

反応物(COは低～中濃度、空気中の酸素は約20%)が白金・パラジウム系触媒で反応して CO_2 となる化学反応($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$)がある。COの入口濃度を $[CO]_{\text{入口}}$ 、出口濃度を $[CO]_{\text{出口}}$ 、反応時間をt、反応速度係数をk、これ以外の各種係数をKとする(著者の解析事例)。

事例①[COは低～中濃度、低湿度]: $[CO]_{\text{出口}} = \{ [CO]_{\text{入口}}^2 - 2kt \}^{1/2}$ だと、反応速度式は $-d[CO]/dt = k/[CO]$ の逆1次反応。表面反応律速でCOが非常に強く吸着する(事例5参照)。

事例②[COは低濃度、高湿度]: $\ln([CO]_{\text{出口}}) = \ln([CO]_{\text{入口}}) + K([CO]_{\text{入口}} - [CO]_{\text{出口}}) - kt$ だと、反応速度式は $-d[CO]/dt = k[CO]/(1 + K[CO])$ 。生成物(CO_2)の脱着律速である(事例9参照)。

事例③[COは中濃度、高湿度]: $[CO]_{\text{出口}} = [CO]_{\text{入口}} - kt$ だと、 $-d[CO]/dt = k$ の反応速度式で0次反応。生成物(CO_2)の脱着律速で、事例②において $K[CO] \gg 1$ である(事例7参照)。

4. 2. 2 白金触媒によるアンモニアの分解反応($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$)

『この反応は、白金触媒に対して、反応物のアンモニアが弱く吸着し、生成物の水素が非常に強く吸着する $[K_{NH_3}P_{NH_3} \ll K_{H_2}P_{H_2} \gg 1]$ 』。反応速度は、アンモニアによる吸着割合 θ_{NH_3} に比例し、 $\theta_{NH_3} = K_{NH_3}P_{NH_3}/(K_{H_2}P_{H_2})$ で、 $-dP_{NH_3}/dt = k\theta_{NH_3} = k(K_{NH_3}/K_{H_2})(P_{NH_3}/P_{H_2})$ となる。

生成物の水素は、非常に強く吸着するので反応を阻害する。生成物の窒素は、極めて弱く吸着するので反応に関与しない』(引用出典は巻末資料の番号2)。

4. 2. 3 銅触媒によるエチルアルコールの脱水反応($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$)

『この反応は、銅触媒に対して、反応物のエチルアルコールと生成物の水がともに非常に強く吸着する $[K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH} \gg 1 \ll K_{H_2O}P_{H_2O}]$ 』。吸着割合 θ は、 $\theta = K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH}/(K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O}P_{H_2O})$ で、反応速度は、 $-dP_{C_2H_5OH}/dt = k(K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH})/(K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O}P_{H_2O})$ となる。生成物の少量の水は、非常に強く吸着するので反応を阻害する。生成物のエチレンは、極めて弱く吸着するので反応に関与しない』(引用出典は巻末資料の番号2)。

5. 結論

触媒の反応は、ラングミュアヒンシェルウッド反応機構に従うことが多い。反応速度式は、実測した解析式をこの反応機構で律速段階と仮定した速度式と比較して求めるので、各成分の触媒への吸着の強弱に応じて多種多様の速度式がある。

6. 参考資料・引用資料

- 1) 斯波忠夫、慶伊富長、尾崎 萍(共著)、触媒化学概論 新版、共立全書 122、p45-59
- 2) 藤代亮一(著者代表)、ムーア新物理化学(上)(1964年)、(株)東京化学同人、p315-327