

触媒の摩擦によるエチレン酸化反応の促進

千葉工業大学 工学部 平塚健一

1. 緒論

筆者らは、気体反応に触媒として用いられている金属を摩擦すると、その反応が促進されることを摩擦触媒として研究してきた[1]。触媒は一般に活性化エネルギーを下げるが、摩擦触媒反応においてそれを明らかにした例は少ない。また、摩擦化学反応においても活性化エネルギーが摩擦によって下がることは知られているが[2]、温度範囲は100℃程度までのものであり、実際の化学反応あるいは触媒反応の温度範囲において活性化エネルギーを測定した例はない。そこで本研究ではエチレンの酸化反応の触媒として用いられるパラジウムの二酸化炭素生成反応における活性化エネルギーを、実際に触媒として用いられている温度範囲において明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

真空容器内に設置した往復動摩擦試験機を使ってエチレンと酸素の混合雰囲気中、300℃までの温度範囲でパラジウムをアルミナと往復摺動摩擦させた。

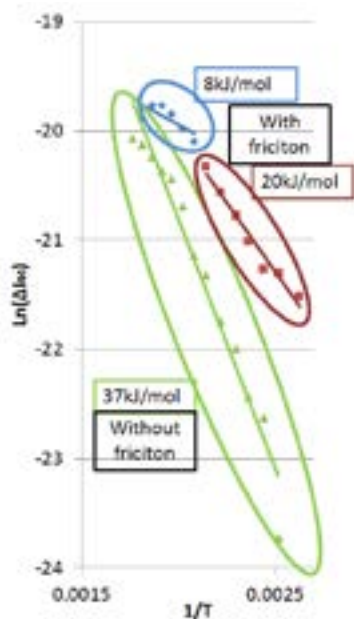


図1 エチレンの酸化反応における二酸化炭素の発生量のアレニウスプロット

真空容器内の各種気体の圧力変化を四重極型質量分析計による各種イオン電流値の測定により推定した。

3. 結果

$m/e=44$ のイオン電流を二酸化炭素由来として、非摩擦中、摩擦中のその変化からアレニウスプロットを図1のように作成した。非摩擦中に比べて摩擦中の方が発生量が多いこと、また、活性化エネルギーが低いことがわかる。特に低温ほど発生量の違いが顕著である。非摩擦時の活性化エネルギーは37kJ/mol、摩擦時の活性化エネルギーは100～200℃では20 kJ/mol、200～300℃では8 kJ/molであった。

4. 考察

比較的低い温度では、反応の増大は摩擦開始と共に速やかにはじまり摩擦中は一定となり摩擦終了と同時に反応は停止した。それに対して比較的高温の場合は摩擦開始直後に速やかに反応が開始した後、摩擦中でも反応の増大が続き、摩擦が終了した際にはゆっくりと減少していった。摩擦中の反応の増大は摩擦熱によって反応面の温度が上がったためであると解釈した。低温では摩擦熱が発生しても周囲の低温の物体が熱を奪って試験片温度は一定に保たれるために摩擦熱の影響が出にくかったのであろう。

5. 結論

エチレンの二酸化炭素への酸化反応におけるパラジウム触媒の摩擦中の活性化エネルギーを求め100～200℃では20 kJ/mol、200～300℃では8 kJ/molであることを明らかにした。これは摩擦なしの場合の37 kJ/molと比べると低い値である。また、摩擦による反応量の増加が特に低温において顕著であった。これらのことは摩擦によって触媒の活性がさらに増大したことを意味する。

参考文献

- [1] K.Hiratsuka, C.Kajdas, M.Yoshida, Tribology Transactions, 47 (2004) 86-93.
- [2] N.Shimotomai, H.Nanao, S.Mori, Tribology Online 7, 2 (2012) 54-59.