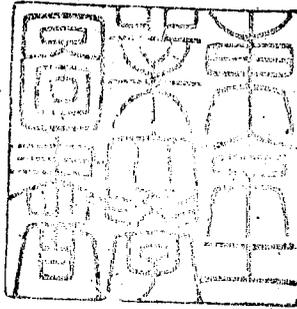


論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | メタノール分解反応による金属ニッケルおよび銅の触媒作用に関する研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 宮崎栄三 |
| Author(English) | |
| 出典(和文) | 学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第242号, 授与年月日:1968年10月9日, 学位の種別:論文博士, 審査員:安盛 岩雄 |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Philosophy, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第242号, Conferred date:1968/10/9, Degree Type:Thesis doctor, Examiner: |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

メタノール分解反応による金属ニッケル
および銅の触媒作用に関する研究



宮崎栄三

東京工業大学 267018

////////// 目 次 //////////

| | | |
|-----|--|-----|
| 第一章 | 緒 論 | 1 |
| 第二章 | ニッケル線表面における水素およびメタノールの吸着状態 | 11 |
| 第一節 | ニッケル線に対する水素の吸着 | 11 |
| 第二節 | ニッケル線に対するメタノールの吸着 | 24 |
| 第三章 | ニッケル線表面におけるメタノール分解反応 | 43 |
| 第四章 | 銅線表面におけるメタノール分解反応 | 59 |
| 第五章 | 銅表面上に吸着したメタノールおよびギ酸メチルの赤外線吸収スペクトル | 77 |
| 第六章 | ニッケル—銅合金表面におけるホルムアルデヒドの反応 | 90 |
| 第七章 | ニッケルおよび銅表面に吸着したメタノールの昇温反応脱離スペクトルと表面活性点 | 105 |
| 第八章 | 総 括 | 131 |
| | 文 献 | 136 |

第一章 緒 言

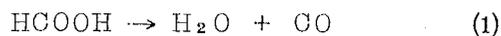
化学反応の研究分野において、触媒反応の占める位置は極めて高く、また、反応速度論立場からも重要な研究対象になつている。

一般に、触媒は、反応系のなかにその少量を存在させることによつて、反応速度あるいは反応経路を大きく変える作用をもち、しかも、触媒それ自身は反応の前後で、変化が認められない物質と定義される。

即ち、

- (1) 触媒は熱力学的に可能な反応系においてその速度を増加（正触媒）または減少（負触媒）させる。
- (2) 反応の正方向速度の増加をもたらす場合には相当した逆方向の速度の増加を伴う。（平衡定数は一定）
- (3) 与えられた反応系にいくつかの反応経路がある場合、適当な触媒の上では、これらの経路の一つが撰択的に進行する。

例えば、ギ酸の分解反応では、



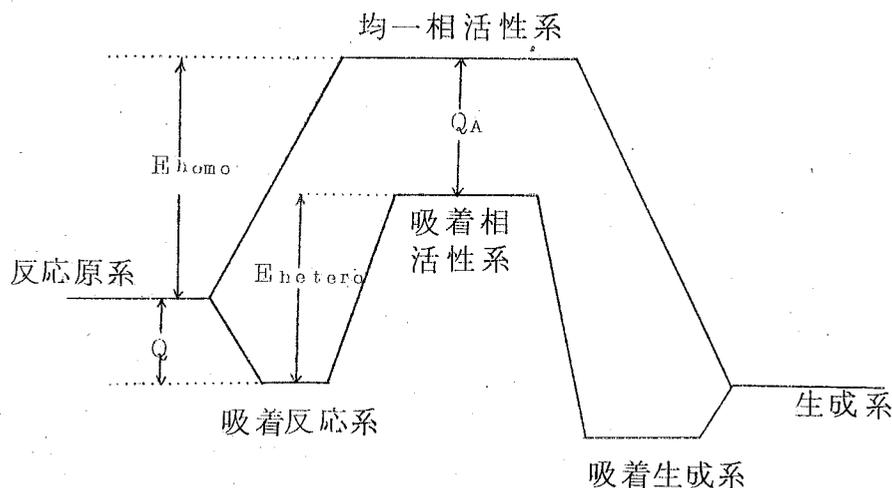
の2つの異なる経路が存在し、アルミナのような酸化物では(1)の反応が、種々の金属では(2)の反応が生ずる。

一方、固体触媒上の接触反応では、表面において吸着を伴う。簡単な素反応について、その反応過程を、無触媒均一反応と触媒反応とをエネルギー変化の立場から比較すれば図1.1のようになろう。

図1.1において、

$$\begin{aligned} E_{\text{homo}} + Q &= E_{\text{hetero}} + Q_A \\ \therefore Q_A - Q &= E_{\text{homo}} - E_{\text{hetero}} \end{aligned}$$

したがつて活性系の吸着熱 Q_A が原系の吸着熱 Q より大きいときに



は、 $E_{homo} > E_{hetero}$ となり、頻度因子を一定とみなせば、触媒の使用により、活性化エネルギーの低下をもたらす反応速度は増加する。つまり、活性化エネルギーの低下は活性系の吸着熱に基づくと考えられる。

しかし、特殊な場合を除けば、一般に吸着活性系の構造および組成は均一反応活性系のそれとはかなり異なり、したがって活性化エントロピー項を含む頻度因子は異なっている。

ΔS^\ddagger を均一反応を基準とした場合の接触反応の活性化エントロピーとすれば、反応原系が弱く吸着し、吸着活性系と表面との相互作用が大きく、しかも、 ΔS^\ddagger の減少が小さい程触媒作用による反応速度の増加は大となる。

つまり、触媒作用による反応速度の増加は、活性系の吸着熱に基づくと考えより、むしろ、触媒が全く新しい反応経路を与えるためとみなす方が妥当である。

接触的触媒作用が、以上のように、反応速度の変化に寄与する場合も、ギ酸の分解反応の例で示した撰択作用に寄与する場合にも、両者とも、その作用は反応経路に影響を及ぼす作用とみなされる。

このような触媒の性質から、撰択性の異なる反応系に注目して、吸

着状態をを含めた反応構造の相違を明らかにすることは、触媒作用を知るための有力な方法と考えられるが、実際、従来からこの立場に立つ研究は多くなされてきた。

その中で、ギ酸の分解反応は、最もしばしば、また古くから取扱われてきた反応系の一つである。この反応は、さきにのべたように、金属およびその酸化物触媒上で、それぞれ脱水素および脱水反応を生じ触媒の撰択作用が異なる。しかし、金属触媒の間では、その相違はほとんど認められない。

種々の金属触媒のうち、現在迄その主流を占めるものは遷移金属であるが、そのうち、第Ⅷ族（週期律表における）のNi、Pd、PtおよびIB族のCu、Agはそれぞれ水素化および脱水素または酸化触媒として一般に知られ、特異の活性と撰択作用をもっている。

本研究は、ニッケル、銅触媒がメタノールの分解反応に対して著しい撰択性の相違を示すことに注目し、両触媒上でのメタノールの分解反応の研究を通して金属の触媒作用を明かにしようとしたものである。

ニッケルおよび銅の主な物理定数を表1.1に示すが両者の間に特に著しい相違は認められない。

表 1

| | 結晶構造 | 原子半径 | 融 点 | 沸 点 | 昇 華 熱 |
|----|----------|----------------------------|-----------|-----------|-----------------|
| Ni | f. c. c | 1.24 (Å) | 1455 (°C) | 2732 (°C) | 101 Kcal/g-atom |
| Cu | f. c. c | 1.27 (Å) | 1083 (°C) | 2595 (°C) | 81 Kcal/g-atom |
| | 仕事函数 | 密 度 | 電極電位 | | |
| Ni | 450 (eV) | 8.90 (g·cm ⁻³) | -0.23 (V) | | |
| Cu | 446 (eV) | 8.96 (g·cm ⁻³) | +0.34 (V) | | |

一方、これらの金属の電子構造は、Mott および Jones らの帯理

論によれば、最外かく電子は低密度でひろいエネルギー範囲に分布した 4s 電子帯およびせまいエネルギーの値に集中した高密度の d 電子帯からなる。(図 1.2)

なお、これら電子密度 $N(E)$ の E に対する分布は、かなり複雑であるが、便宜上簡略化して示すとニッケルの場合図 1.2 (b) のようになる。

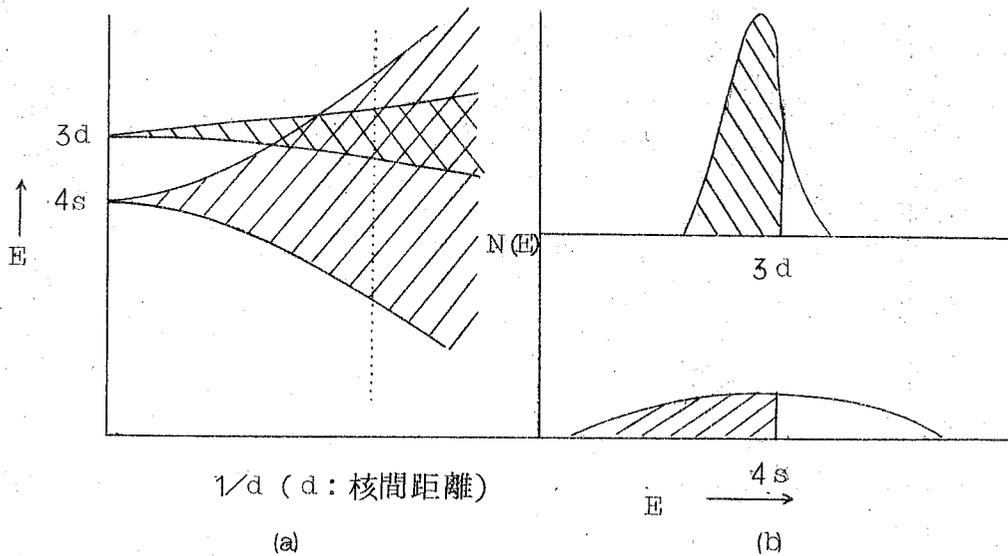


図 1.2 ニッケルおよび銅の電子帯

1 原子当たり 10 個の電子は上の 2 つのバンドを占有するが、これらのうち、9.4 が 3d 帯に、残りの 0.6 が 4s 帯に入る。したがって d 帯には 0.6 の“空孔”が存在し、これは飽和磁化の強さ (0.6 ボーア磁子) に等しく、強磁性を示す原因となる。

銅の電子帯はニッケルのそれとほぼ同じであるが、外かく電子が 11 個のため 3d 帯は完全に充され、4s 帯は半分充され、反磁性となる。

一方、Pauling の原子価結合模型 (Valence bond theory) によれば、ニッケルおよび銅原子の外かく電子の構成は表 1.2 のように

なる。

表 1. 2

| | 3 d | 4 s | 4 p | 共鳴比率 | d%比率 |
|--------|----------------|-----|---------|------|------|
| Ni (A) | ↑↓ ↑ ↑ . . . | • | • • • | 30 | 40 |
| Ni (B) | ↑↓ ↑↓ . . . | • | • • • o | 70 | |
| Cu (A) | ↑↓ ↑↓ . . . | • | • • • | 25 | 35.7 |
| Cu (B) | ↑↓ ↑↓ ↑↓ . . . | • | • • • o | 75 | |

それぞれ、AおよびBの2つの共鳴構造をもつ。ニッケルでは、強磁性の原因となる不対電子(↑)、d-s-p混成軌道を形成する結合電子(•)および対電子からなり、他に金属特性を示す空の金属軌道(o)が存在する。また、混成軌道に使われるd軌道の分率で、結合の強さの目安となると考えられるd%特性が推定される。

銅の場合には不対電子は存在しない。

このような電子構造が表面にも成り立つとすれば、ニッケル表面の原子は不対電子による不飽和の原子価をもつことになり、触媒活性および撰択性の相異に関係をもつことが予想される。

次に、従来行われてきたメタノール分解反応に関する研究を、その目的により分類すれば、凡そ次の3つに分れよう。

- (1) 合成メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸メチルのための触媒探索
- (2) 反応機構の速度論的研究
- (3) 分解活性を利用した金属触媒作用の研究

(1)の研究では、一酸化炭素および水素からのメタノール合成の触媒活性とメタノールの分解活性、特にメタノールから一酸化炭素への分解活性との間に同一触媒では比例関係が存在することがFrolich^{1,2)}およびLodge³⁾らにより指摘された。

この比例関係に基づいて、以後メタノール合成を目的とした分解

反応の研究がなされた。

酸化物触媒では、 $\text{CuO} - \text{ZnO}^{1)}$ 、 $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3^{2)}$ および $\text{ZnO} - \text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3^{4)}$ 系などについて、また、 $\text{CuO}^{6,7)}$ 、 $\text{ZnO}^{8-10)}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3^{10,12)}$ 、 $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3^{11,12)}$ 、 $\text{ZnO} - \text{UO}_2^{12)}$ および $\text{CdO}^{12)}$ などの触媒のメタノール分解活性および活性に対する製法、添加物、熱処理などの影響が詳しく調べられた。

これらの酸化物触媒によるメタノール分解反応の生成物は H_2 、 CO 、 H_2CO 、 HCOOCH_3 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 および CH_3OCH_3 などであるが、銅の割合が増加すると H_2CO および HCOOCH_3 の生成が促進され¹⁾ また ZnO および Cr_2O_3 の増加にともない、それぞれ CO および CO_2 の割合が増すなどの撰択性の変化が明らかとなつた。

金属触媒では、Audibert ら¹³⁾ により Fe 、 Co 、 Ni 、 Pt および Pd などの遷移金属が試みられた。いずれも高い $\text{H}_2 + \text{CO}$ への分解活性を示すが、生成した H_2 および CO により CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等への副反応が生ずるため、これら金属触媒では、分解と合成活性との比例関係は存在しないことが示された。

また、Hüttig ら¹⁴⁾ は一連の白金族金属によるメタノール分解反応を試み、生成物はいずれも H_2 と CO であり、活性順位は $\text{Pd} > \text{Os} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pt}$ であることを認めた。

一方、メタノール分解によりホルムアルデヒドをうる目的で各種の触媒の研究がなされたが、銅を除く上記触媒のほとんどはホルムアルデヒドの2次的分解またはギ酸メチル等への反応を生ずる。

したがつて、メタノールの単独分解によるホルムアルデヒド生成の研究は、大部分銅系触媒について行われ、Ghosh¹⁵⁾、Ivamikov¹⁶⁾ および Eversole¹⁷⁾ らにより、銅触媒の製法および CeO_2 、 ThO_2 、 Ag 等の添加物の影響が研究された。

銅以外では、 Re を H_2S または As_2O_3 で被毒するとホルムアルデ

ヒドの生成が増加し¹⁸⁾、Ag - Cu - Si 合金を用いると60%の収率でえられることが最近報告された。

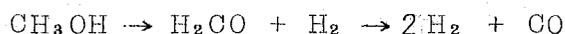
また、Raney Ni²⁰⁾ では高温高圧において若干のホルムアルデヒドが生成されるが、これは大部分還元されてメタンになり、Fe, Sn, Al 等では高温でもホルムアルデヒドは認められなかつた²¹⁾。

さきのメタノール合成用酸化物触媒では、ジメチルエーテルの生成はわずかであるが、アルミナを用いると、量論的に脱水反応が生じ、これはさらにエチレンとエタノールに分解することがAdkinsら^{22~24)} により見出されている。

さらに、Cu-Al合金では、ギ酸メチルがほとんど100%生成し²⁵⁾ ²⁶⁾、NiO - MoO₃、NiO - Cr₂O₃等では炭化水素重合物が多くえられることが認められた。²⁷⁾

メタノール分解反応の速度論的研究についてはDohse²⁸⁾、田村一志田ら²⁹⁾ の酸化亜鉛、酸化亜鉛-酸化クロム等を用いた研究がある。

これらは圧力-時間曲線または速度定数(k) - 1/T (T: 反応温度) の解析、生成物であるCOの定量およびホルムアルデヒドの分解反応等の結果から、メタノール分解反応について



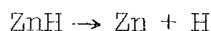
の2段階よりなる逐次反応機構を提出した。

Kemballら³⁰⁾ はCo-Fischer-Tropsch触媒を用いて、流通法により速度論的研究を行い、同様の機構を提出したが、ホルムアルデヒドを気相に見出していない。

金属触媒では、Pt³¹⁾、Cu(NO₃)₂より作つた還元銅³²⁾の研究があるが同様にホルムアルデヒドを中間体とする逐次反応を認めている。

最近、Kobozevら^{33,34)} はZnおよびCdの蒸気を触媒として、質量分析計により分解反応を追跡した結果、分解反応の主な中間体は、

ZnOCH₃で、反応は



に従って進行することを結論した。Cd についても同様の結果をえている。

さらに、メタノール分解反応は、金属の触媒作用の研究を主目的とする立場からも取上げられてきた。

Steacie ら^{35,36}) は金属触媒表面の均一、不均一性を確める目的で金属亜鉛の固体および液体表面におけるメタノール分解活性 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{ZH}_2$) を比較したが、相転移点で活性の急激な変化が認められなかつたことから、触媒表面は一様であるとし、活性中心説を否定した。(しかし、これには Adadurov ら³⁷)の批判がある)。

他の相転移と触媒作用との関係については、Schwab ら³⁸) の Al-Ag (9.7%) 合金を用いた例がある。この合金は 490 °C 以上の温度では δ 相を形成し、それ以下では六方晶形の r 相を形成するが、この相変化はメタノール分解活性に影響しないと結論された。

一方、Dowden³⁹) は主として遷移金属の触媒作用を上記の d 軌道の不対電子 (d 電子帯の空孔) と関係づける説 (d 帯説) を提出し、いくつかの実験的裏づけを試みた。その一つとして、Ni-Cu 合金の組成変化とメタノール分解により生成する CO 濃度との関係を調べ、d 電子帯の空孔濃度の減少 (Cu 割合の増加) に従い活性が低下することを報告している。

メタノールは比較的簡単な分子構造をもつにも拘らず、その接触的分解反応の生成物は用いられる触媒の種類、組成および製法などにより大きく異なることが(1)の諸研究により明らかとなつた。したがって、吸着状態を含む分解反応機構もまたこれらの諸条件により異

ると考えられる。

しかし、(1)の研究では、このような触媒作用の撰択性の相違に対するそれぞれの反応機構および吸着状態の相違についての研究はほとんどなされていない。また、触媒作用との関係についても言及されなかった。

それは、これらの研究の目的が、目的とする生成物をできるだけ好収率でうることにあつたためであり、したがって用いられた触媒も酸化物およびそれらの混合物が大部分であつた。

(2)の研究によつて、一定触媒上でのメタノールの分解過程が $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ として定められた。

しかし、撰択性の異なる触媒上での分解過程、例えば、ギ酸メチル、炭酸ガス等の生成の微細構造およびメタノール、ホルムアルデヒドの吸着状態と撰択性との関連などについては、ほとんど検討されなかった。

(3)に属する研究は、触媒活性のパラメーターとしてのメタノールの分解活性が選ばれたにすぎず、したがつてその反応機構、撰択性およびそれらと触媒作用との関係についての研究はなされていない。

以上のように従来のメタノール分解反応の研究は(a)撰択性(b)反応機構(c)触媒作用の3つの問題が互いに関連づけることなく論じられてきた。

本研究は、さきにものべたように、ニッケルおよび銅触媒を用いて、上の(a)および(b)を通して金属の触媒作用を明らかにしようとしたものである。

本論文は、まず、ニッケル上の水素およびメタノールの吸着状態を研究し(第2章)、次でニッケルおよび銅上でのメタノール(および反応の中間生成物)分解の速度論的研究を主として行い、反応機構を提出した(第3章、第4章)。第5章では赤外線吸収法によ

つて銅上のメタノールおよびギ酸メチルの吸着実験を行い、上の速度論的結果を確めた。

第6章では、両触媒の撰択作用の電子論的説明のためにNi-Cu合金によるホルムアルデヒドの反応を取上げた。また、第7章では昇温反応脱離法による実験結果から、分解反応に対する両金属表面の活性点の性質についてのべ、第8章では全研究の総括をおこなつた。

第二章 ニッケル線表面における水素⁴⁰⁾ およびメ タノール³⁷⁾ の吸着状態

この章では、触媒反応の反応機構および触媒表面の性質の研究に重要な役割をもつ吸着の問題をニッケル線触媒を用いて水素およびメタノールについて検討した。

水素については、蒸着膜および粉末触媒ではほとんど無視できる結晶内部への吸収を含む場合について、またメタノール吸着では可逆吸着の他に不可逆吸着を含む場合について、それぞれ Langmuir 吸着等温式の新たな拡張を行い、特に後者では、メタノールの可逆吸着等温式から、不可逆吸着量のみならず不可逆吸着状態およびある程度の触媒表面の性質についての知見がえられることを示し、また、Langmuir 吸着等温式の適用性について検討した。

第1節 ニッケル線に対する水素の吸着⁴⁰⁾

ニッケル触媒上での水素の吸着測定については、従来から非常に多くの報告がなされている。

しかし、その多くは比表面積の大きな粉体、または蒸着膜を用いたもので水素の吸収量が表面吸着量にくらべ無視しうるものとして取り扱われてきた。

一方、ニッケル線やニッケル板などで内部への吸収は無視できず温度上昇にともないその量が増加することから Sieverts⁴¹⁾、Smithenberg⁴²⁾ および Armbruster⁴³⁾ らは表面を高温で十分シンターしたニッケルを用いて 400 ~ 600 °C で吸着量を測定し、これを吸収量とした。

しかし、ニッケル線などを触媒として用いる場合には当然吸収と同時に吸着が起る。

最近、松田⁴⁴⁾ はニッケル線を用い、このような条件下で同様な実験を行い、 $\log K - 1/T$ (K : 収着平衡定数、 T : 収着温度 °K) 曲線を用いて吸着と吸収との分離を行った。

本実験では、松田とは異つた方法で吸着と吸収の分離を試み、触媒の表面状態および収着水素の状態を、水素の表面被覆率、収着等温式、収着熱および収着水素のエントロピーなどの値から検討した。

2. 1. 1 実 験

(i) 触媒および水素

ニッケル線触媒は市販の真空管材料用純ニッケル線で、直径 0.2 mm を長さ 7 cm に切断し、これを 83.79 g 用いた。

前処理として 600 °C 空気酸化 2 時間、550 °C 水素還元 5 時間を 8 回くり返し、還元温度で 10 日間排気し、 10^{-5} mmHg がつねにたもちうる状態にした。

このニッケル線の表面積は窒素およびメタノールで B. E. T 法により求めたところ、 $1.15 \text{ m}^2 / 83.79 \text{ g}$ であつた。

水素ガスは高千穂工業製のガラスアンプル入りのものを用いた。

(ii) 実験方法

収着量(n)は圧の変化により測定する静的方法によつた。圧の変化は約 1 mmHg 以下はマクレオドゲージを、それ以上はガラス製ブルドンゲージを用いた。

測定範囲は水素圧 $1 \times 10^{-3} \sim 15$ mmHg、収着温度 45 ~ 385 °C である。

収着容器の死体積測定にはヘリウムガスを用いた。なお、ニッケル線触媒の被毒をさけるため、水銀蒸気は液体窒素で凝縮させた。

収着平衡到達時間は、圧と温度で異なるが 6 ~ 7 時間に変化量が認められない点を平衡とみなした。水素の収着は、管ら⁴⁴⁾のニッケル

粉末による実験と同様可逆的であつた。

また、低圧ではいわゆる Knudsen 効果のため、マクレオドゲージで測定した圧は高温では収着容器内の圧と一致しない。この補正は水素の場合実験とよく一致することが確かめられている Porter⁴⁵⁾ の式により行なつた。

2. 1. 2 結 果

図 2. 1 および図 2. 2 にそれぞれ高圧部分と低圧部分の収着等温線を示す。

これらにより、高い圧力部分では温度上昇にともない収着量が増し、低圧では、ある温度以下では温度上昇とともに収着量が減少している。

また、図 2. 3 から水素圧 0.5 mmHg 以下では 260 ~ 320 °C の範囲で収着量に極小値が現われる。

以上の結果から、圧が充分小さく、かつ比較的低温域では発熱反応である吸着が支配的であるが、温度、圧ともに高い領域では吸熱的で、したがって吸収が大部分を占めると推定される。

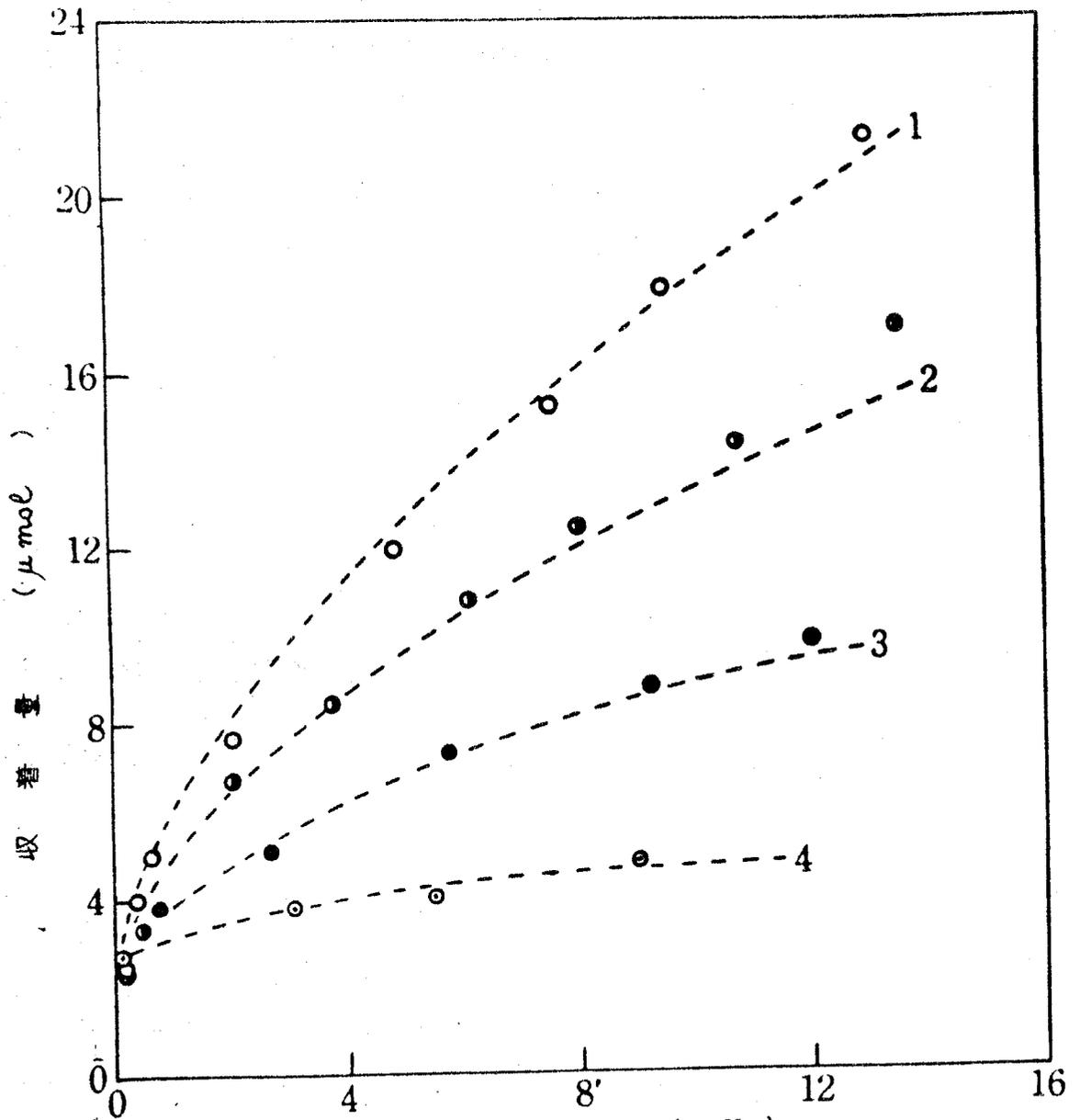
図 2. 4 に 45 ° および 82 °C における $(1/n) - (1/\sqrt{P})$ の関係を示した。ほぼ直線となり、吸着は Langmuir 型に解離しているものと考えられる。

82 °C で、圧が高くなると直線からずれてくるが、これは、この領域で吸収が無視できなくなるためと解釈される。

二つの直線から吸着平衡定数 K_a を求め、 $\log K_a - 1/T$ の関係を外挿して高温での K_a を求めた。

さらに、 n_a (吸着量) = $k_a K_a \sqrt{P} / (1 + K_a \sqrt{P})$ から、任意の温度、圧における吸着量を算出した。

以上の方法で求めた吸着量を全収着量 n から差引いた値が吸収量



水素圧 P (mmHg)
 1: 385°C, 2: 285°C, 3: 182°C, 4: 45°C
 -----, $n = k_a K_a \sqrt{P} / (1 + K_a \sqrt{P}) + k_b K_b \sqrt{P}$ 式による理論値

図 2.1 吸着等温線 (1)

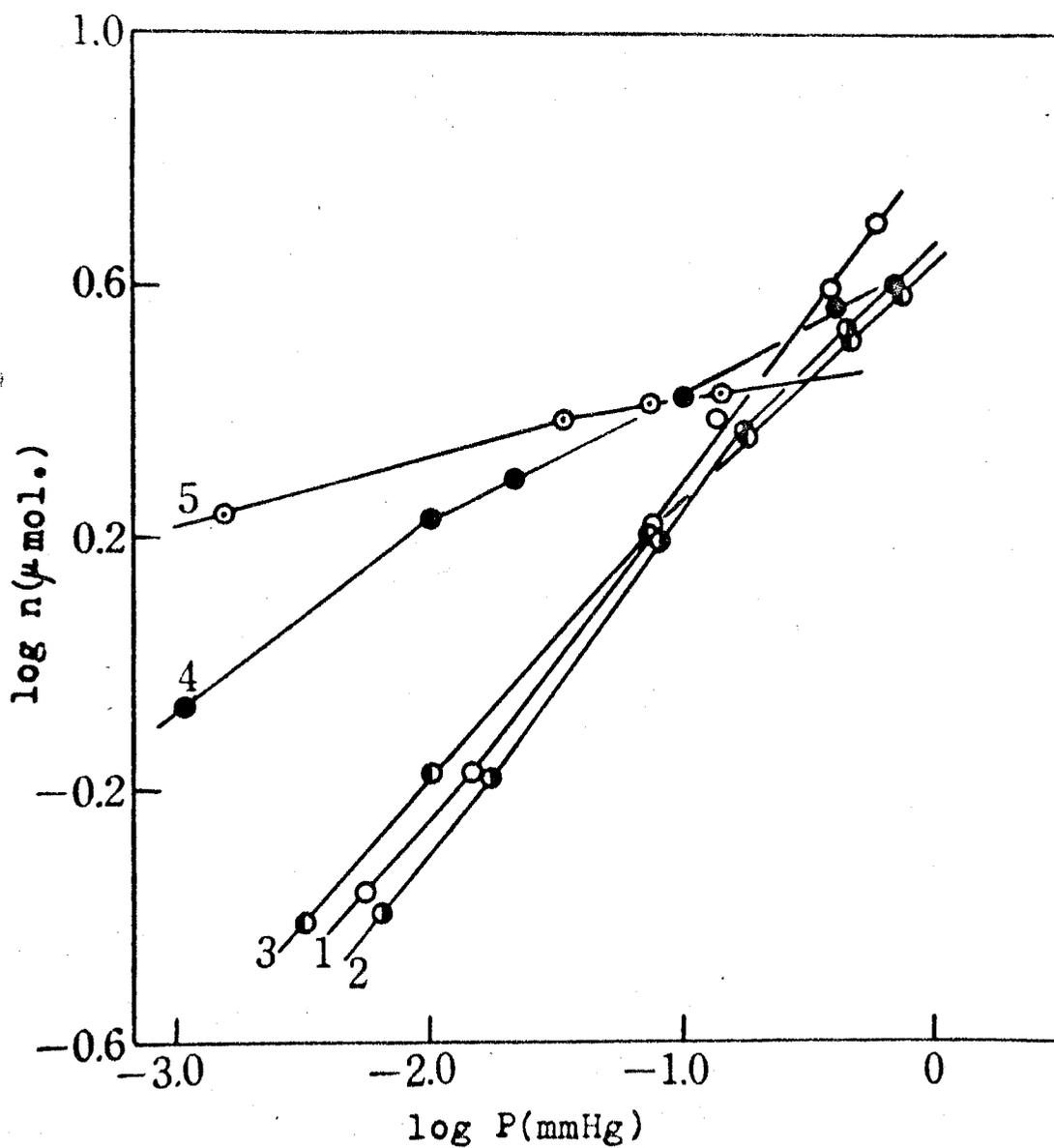
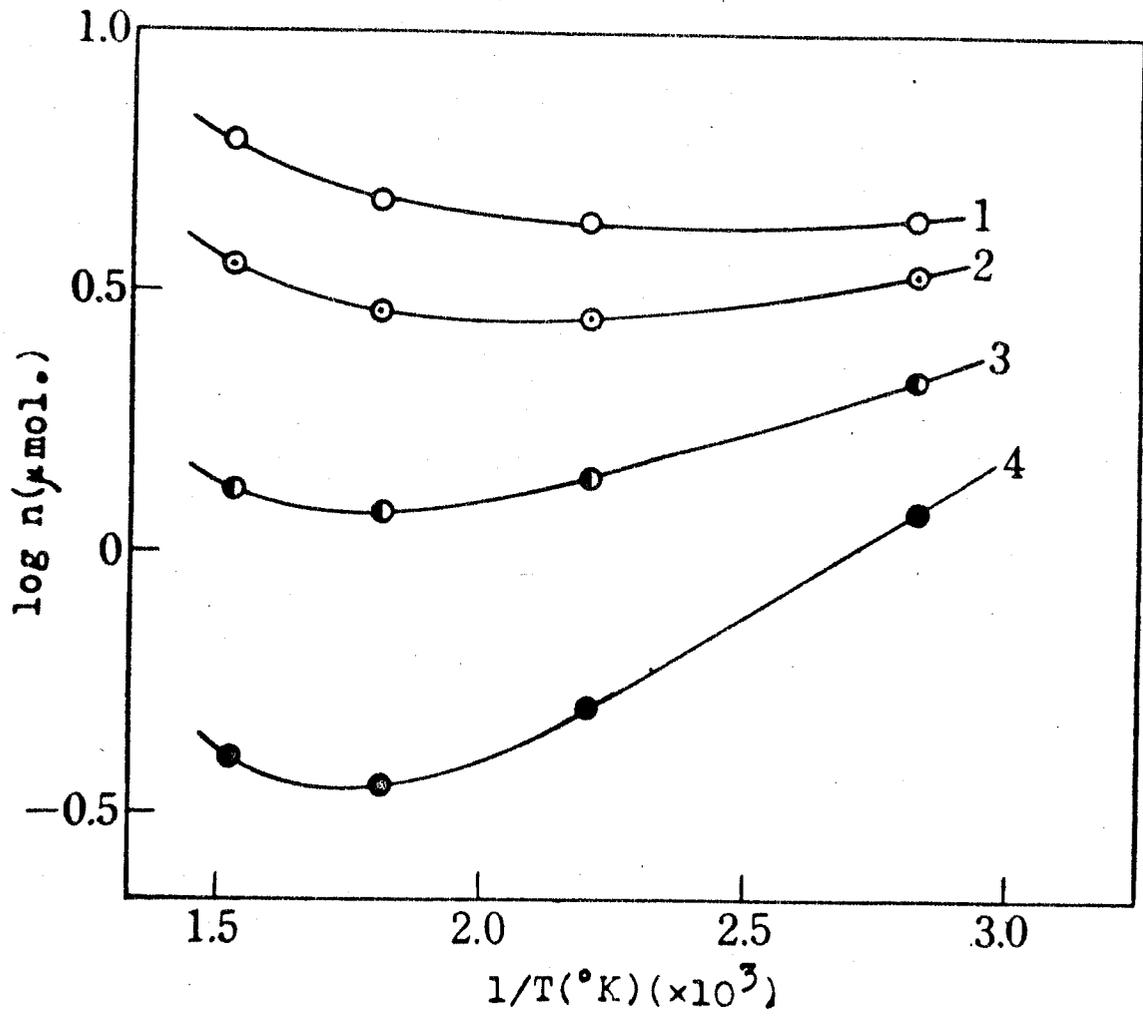
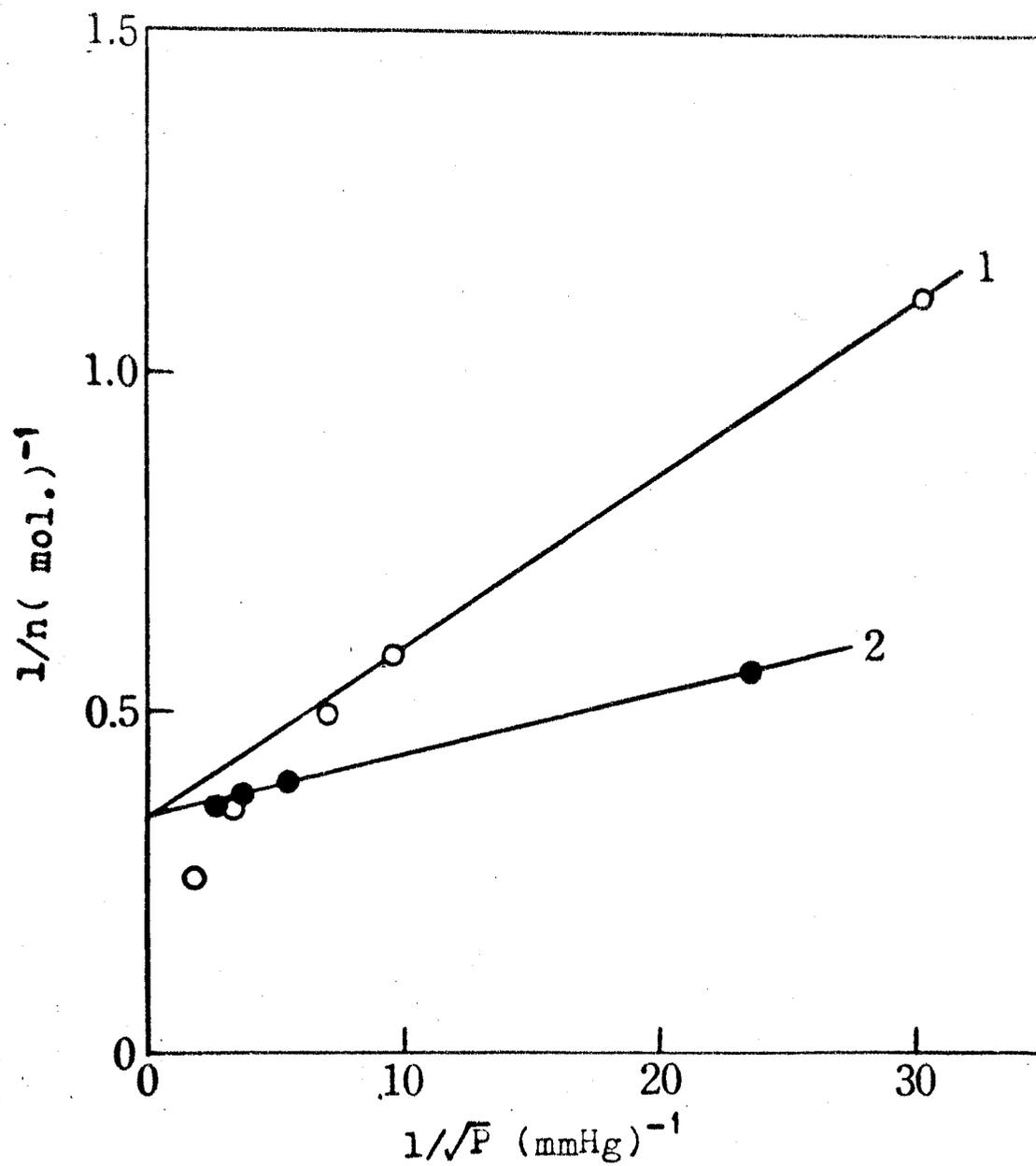


图 2·2 吸着等温线 (II)



1: 1mmHg, 2: 5×10^{-1} , 3: 5×10^{-2} , 4: 5×10^{-3}

☒ 2 · 3 収着等圧線



1: 82°C, 2: 45°C

図 2.4 Langmuir プロット ($1/n - 1/\sqrt{P}$)

n_b となる。図 2.5 に吸収等温式を示すが、この直線性から吸収は解離していることがわかる。

したがって、吸着量 N は

$$n = \frac{k_a K_a \sqrt{P}}{1 + K_a \sqrt{P}} + k_b K_b \sqrt{P}$$

(k_a 、 K_b は定数)

と表わすことができる。図 2.1 の点線は上の式にしたがって計算により求めた値で、実験値とよく一致している。

また、 K の温度変化から求めた吸着熱および吸収熱は、それぞれ 12.6 および -5.1 Kcal/mol であつた。(図 2.6)

2.1.3 考 察

1) 吸 着

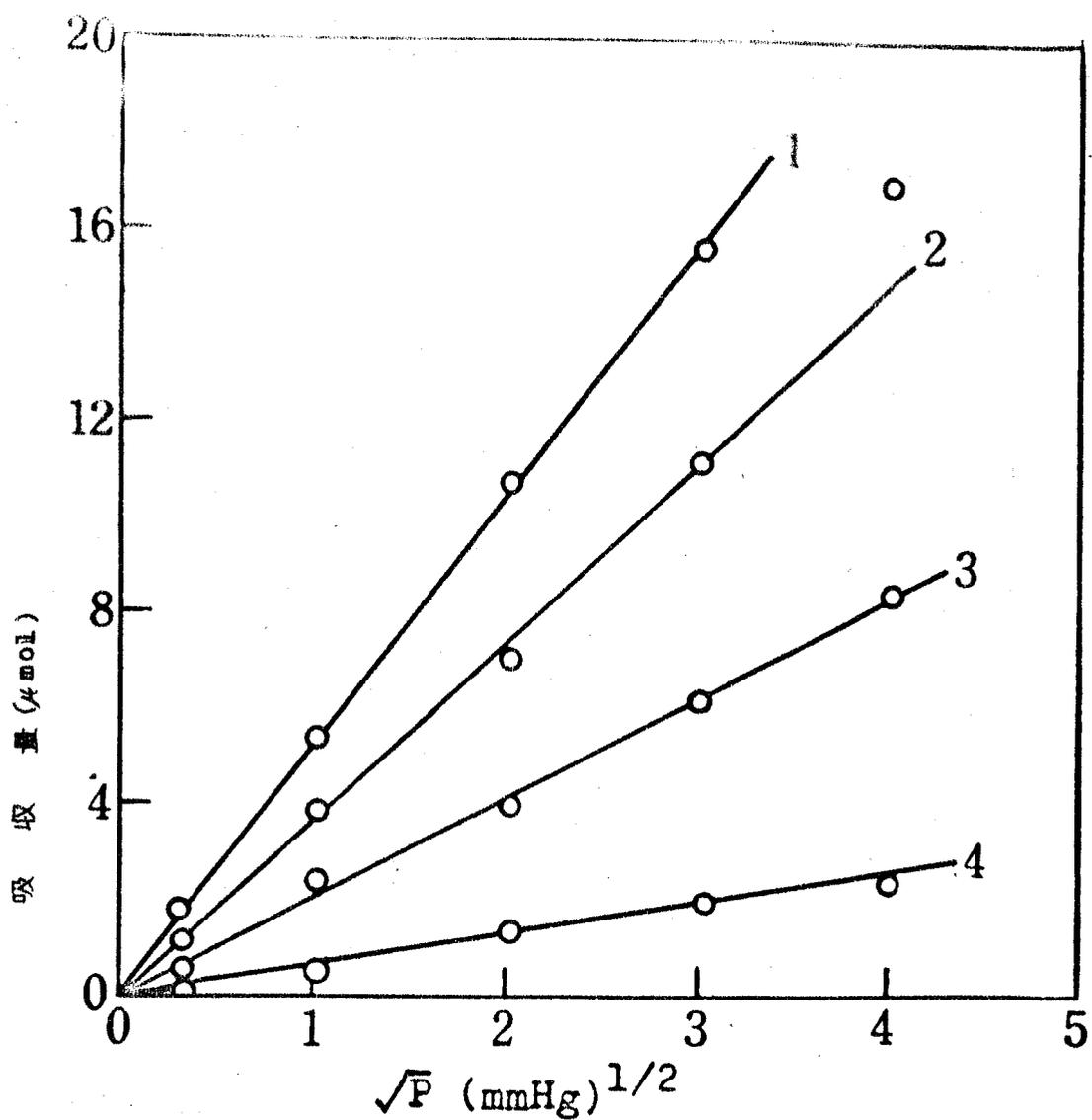
図 2.4 から、水素の飽和吸着量は $2.9 \mu\text{mole}$ であるから、ニッケル線触媒の表面積 1.15 m^2 、吸着水素の表面占有断面積を 6.2 \AA^2 (蒸着膜から求めた値⁴⁷⁾) とすると $\theta_{\text{max}} = 0.20$ となる。(θ : 表面被覆率)。これは全表面積のうち約 20% が吸着点として役立つことを示している。

管ら⁴⁸⁾ は白金黒上での水素吸着の研究で、吸着等温式は Langmuir の解離型で表わせるが、水素の飽和吸着量は、BET 表面積の約 15% を占めるにすぎないことを報告している。

それゆえ、たとえ吸着等温式が Langmuir 型で表わしても、全表面が均一であるわけではない。

この原因については、

(1) 表面処理条件 (550°C 還元、排気) から推定されるように、用いたニッケル線では、表面の吸着点が、いわゆるシリンタリングにより一部消失している。



1: 385°C, 2: 285°C, 3: 182°C, 4: 45°C

图 2.5 吸收等温线

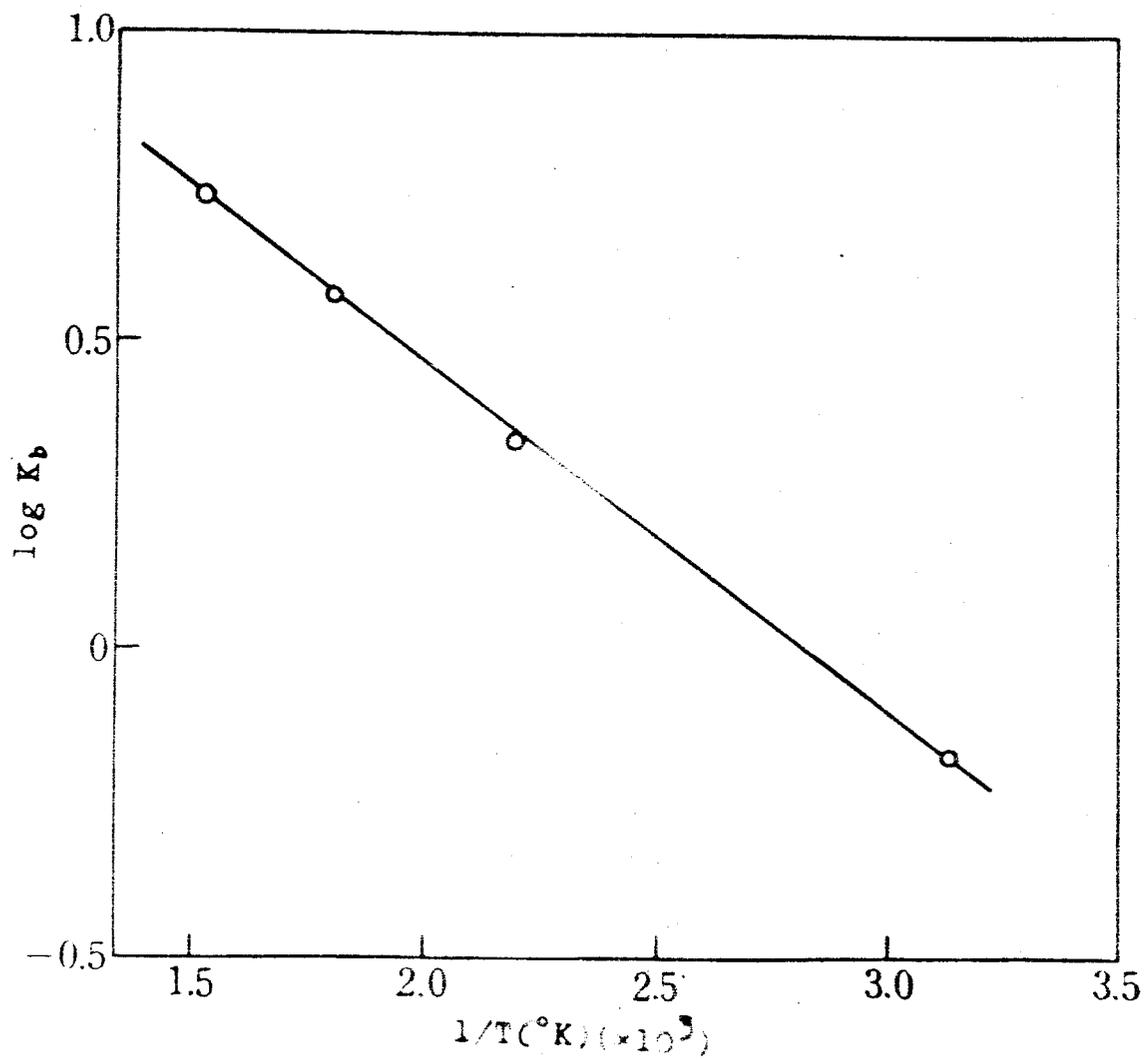


図 2・6 吸収平衡定数 (K_b) と温度 (T) との関係

(2) 松田⁴⁴⁾ がのべているように、ニッケル線では、例えば、結晶の内部からしみ出した一酸化炭素などが表面の一部を不可逆的に被毒した、あるいは、熱処理中の不純物の吸着などが考えられるが(2)については、触媒の処理回数、排気時間などからみて考えにくい。

つぎに吸着熱は 12.6 Kcal/mol であるが、この値は松田⁴⁴⁾ のニッケル線での 14 Kcal/mol とほぼ一致する。そして蒸着膜での Beek⁴⁹⁾ の値 31 ~ 29 Kcal/mol ($\theta = 0 \sim 0.3$)、ニッケル粉末による管ら⁴⁶⁾ の値 26 ~ 13 Kcal/mol ($\theta = 0 \sim 0.3$, 300°C)、Schuit⁵⁰⁾ の 26 ~ 24 Kcal/mol ($\theta = 0 \sim 0.3$)、同じく Fryling⁵¹⁾ の 18 ~ 10 Kcal/mol ($\theta = 0 \sim 300^\circ\text{C}$ かん元) 等とかなり異つている。

しかし、これらをシンターした場合、たとえば蒸着膜 (150°Cシンター) では 25 ~ 9 Kcal/mol ($\theta = 0.2 \sim 0.9$)、粉末 (Fryling⁵¹⁾ 450°C 12 時間加熱) では 12 Kcal/mol と減少し、本実験で用いたニッケル線触媒の場合に近い値となる。

また、吸着水素原子のエントロピー S_{ads} を

$$S_{ads} = S_g - Q_a/T - S_{loc} = S_g^\circ + R \ln (b_0 P_0)$$

S_g : T°K での気相水素分子のエントロピー

Q_a : 吸着熱

S_{loc} : 吸着の局在化エントロピー $= -2R \ln \theta / (1 - \theta)$

$$K_a = b_0 \exp (Q_a/RT)$$

P_0, S_g° : 標準状態での水素圧および気相水素分子のエントロピー

から計算すると 11.9 e.u./g-atom となる。これは粉末ニッケル⁵²⁾ における 6 ~ 10 e.u. ($\theta = 0 \sim 0.3$) より大きい。

ニッケルの表面状態あるいは吸着点の性質については種々考察されているが、いま、結晶面上への吸着を考えれば、堀内ら⁵³⁾ の吸着の活性化エネルギーの計算および Germer ら⁵⁴⁾ の単結晶への吸着

の電子線回折の結果等から、(110)面上への吸着が最も生じやすく(100)、(111)がこれにつぐ。

常温付近でシンターした蒸着膜は内部にきわめて多くの格子欠陥を含み、また比較的低温で還元された単結晶面などでも点欠陥が多く存在すると考えられるから、水素吸着によつて供給された熱により表面原子の移動を生じ、最大の吸着熱(最低の自由エネルギー状態)を与えるように再配列すると考えられる。

本ニッケル線の高温での還元処理条件では、表面金属原子はすでに安定した配列をとり、露出した格子面の重要度は(111) > (100) > (110)となることが予想される。⁵⁵⁾したがつて水素吸着は表面金属原子の移動しにくくなつた(110)面または移動しにくい(100)または(111)面に起ると推定される。

一方、兎原ら⁵⁶⁾によれば、ニッケルの格子欠陥のうち、点欠陥の消失温度は200 ~ 300 °Cで、転移欠陥のそれは450 ~ 600 °Cの範囲にある。したがつて、表面の格子欠陥が、圧延、ねじりなどの処理と同様に酸化還元処理により生成するとすれば本実験の550 °C還元処理では、点欠陥は完全に消失しているが、転位欠陥は一部残っている可能性があり、水素吸着はそのような転移欠陥で起ることも考えられる。

2) 吸 収

吸収熱 -5.1 Kcal/mol は Smithenberg⁴²⁾ (-5.2 Kcal/mol)、松田⁴⁴⁾ (-5 Kcal/mol)、Armbruster⁴³⁾ (-5.9 Kcal/mol) らの値とよく一致する。そして、吸収量もニッケルの形状、処理条件に無関係に水素圧および温度により決定されることがわかつた。

つぎに、吸収状態の水素原子のエントロピー S_{abs} を

$$S_{abs} = (S_g - Q_b/T) / 2 \quad [Q_b: \text{吸収熱}]$$

から評価すると、29 e.u. (285 °C, 1 mmHg) となる。

一方、いま結晶内の水素が3次元的に自由に運動しているものとする、 S_{abs} はつぎの式で表わされる。

$$S_{abs} = R \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{\nu_H}{N} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

m : 水素原子の質量

k : Boltzmann 定数

h : Plank の定数

ν_H : ニッケル線の体積

N : 吸収水素の原子数

280°C、水素圧 1 mmHg のとき、 $S_{abs} = 35.7 \text{ e.u.}$ で実験値 29 e.u. はこれよりわずかに小さい。

したがって、吸収水素は、結晶内をほとんど自由に運動しているが若干束縛されていると思われる。

なお、一般に吸収熱が吸熱的である場合（ニッケル、銅、鉄など）には、図 2.3 のように収着等圧線に極小値が現われているが、いまつぎのように収着等温式が圧力部分と温度部分に分離して表わせる場合、即ち

$$n = n_a + n_b = k_a \exp(Q_a/2RT) f(p) + k_b \exp(-Q_b/2RT) \sqrt{p}$$

$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T = 0$ から、吸着熱 Q_a は

$$Q_a = -Q_b / \left\{ (N_m/k_b \sqrt{p_m}) \exp(-Q_b/2RT) - 1 \right\}$$

(m は極小値での値を示す。)

となり、 k_b 、 Q_b は一定なので (N_m 、 p_m 、 T_m) のみの測定で吸着熱を評価できる。

第2節 ニッケル線によるメタノールの吸着⁵⁷⁾

前節においては、水素の吸着等温線から吸着部分と吸収部分に分離し、水素の吸着および吸収状態についてのべたが、その場合、水素は可逆的な吸着を示した。

水素に引続き、前節と全く同じ触媒を用いて、従来活性炭⁵⁸⁾、金属酸化物^{59~61)} の他はあまり行われていないメタノールの吸着実験を行った。

その結果、まず、圧を上げつつ、吸着等温線を求め、ついで圧を下げながら等温線（脱離等温線）を求めると、これら2つの等温線は少くとも、0°C以上の温度では一致せずヒステリシスを示すことがわかった。

シリカゲルや活性炭などの多孔性の吸着剤への蒸気吸着ではこのようなヒステリシスをもつ等温線が現われることは従来から報告されており^{62,63)} これは吸着とともに毛管凝縮が起つているためとされている。

しかし、ニッケル線のような非多孔性（roughness factor = 6）の触媒では毛管凝縮では説明されず、メタノールの一部が化学吸着によりほとんど不可逆的に吸着するためと考えられる。^{61,64,65)}

本節では、このような可逆吸着と不可逆吸着が共存する吸着系に Langmuir の吸着理論を拡張し、おのをおのを分離する解析法を一般的に導き、この方法をメタノール — ニッケル線触媒に適用した結果についてのべる。

2.2.1 実 験

試料のメタノールは市販特級試薬に金属マグネシウムを入れ、3回脱水蒸溜後、液体窒素で固化、脱ガスしたものをを用いた。

ニッケル線触媒は前節のものと全く同一の触媒である。

測定は静的方法により、メタノール圧 0~20 mmHg、吸着温度 -15~120 °C の範囲で行った。

測定方法は、まずブルドン管中に一定量のメタノール蒸気をついで、三方コックにより、吸着容器に気体を導入し平衡圧を測定した。平衡到達時間は吸着温度と圧により異なるが、いずれも 5~20 分以内で平衡に達した。つぎに、再び一定量の気体を吸着容器にとり、平衡圧を測定する。

圧を上げて同様な方法をくり返したのち平衡圧を測定し、しだいに圧を下げてこれをくり返し、脱離等温線を求めた。

なお、本実験に用いたニッケル線触媒では約 150 °C 以上においてメタノールの分解が認められ、その主生成物は水素と一酸化炭素であつた。

2.2.2 結 果

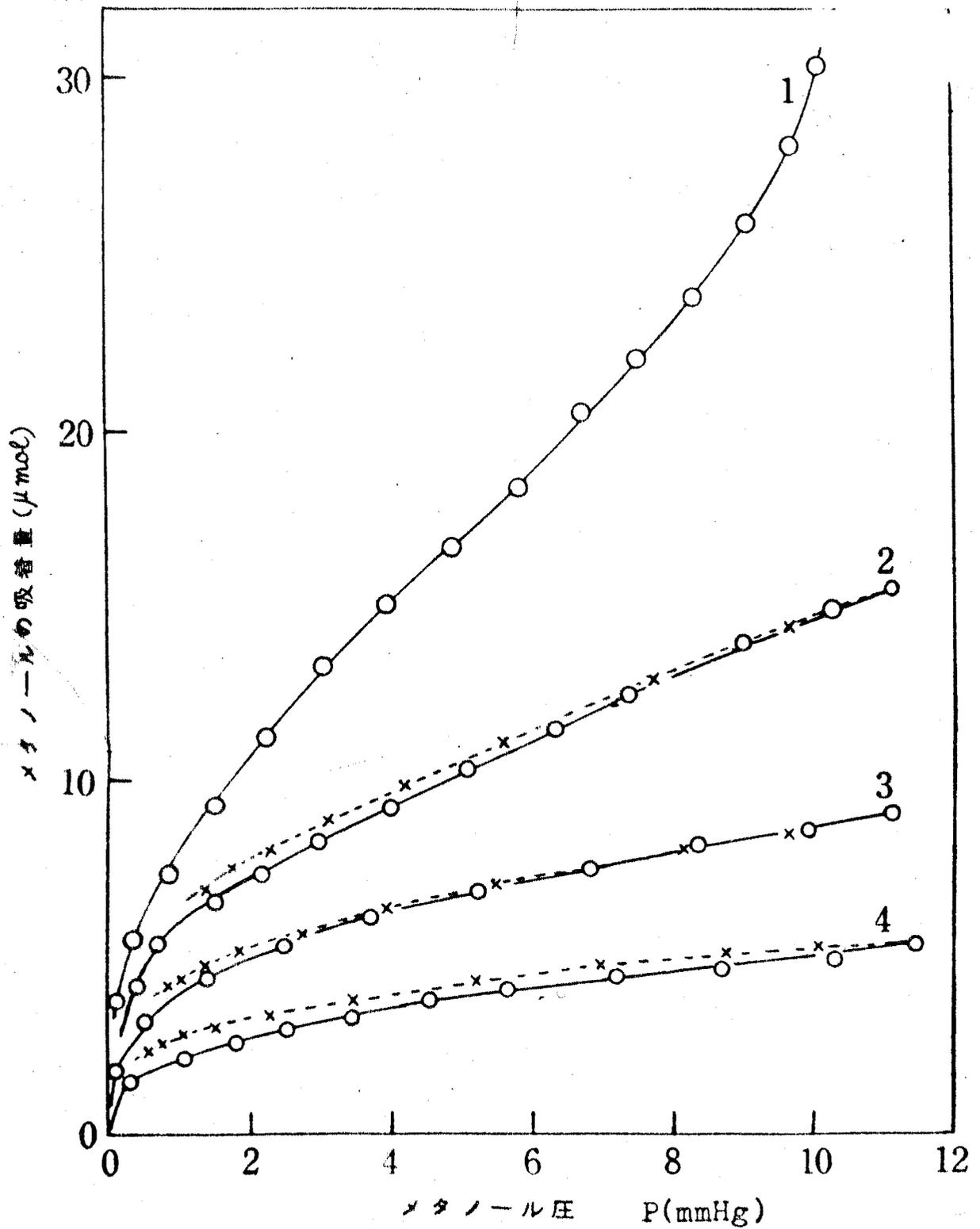
図 2.7 および 2.8 にそれぞれ低温および高温域の吸着および脱離等温線を示した。

-15 °C においてメタノール圧が 9 mmHg 付近から急速に吸着量が増加しているが、これは -15 °C でのメタノールの飽和蒸気圧 (11.9 mmHg) に近づくためと考えられる。

2 °C 以上では、吸着および脱離等温線とは一致せず、いわゆるヒステリシス型等温線がえられた。

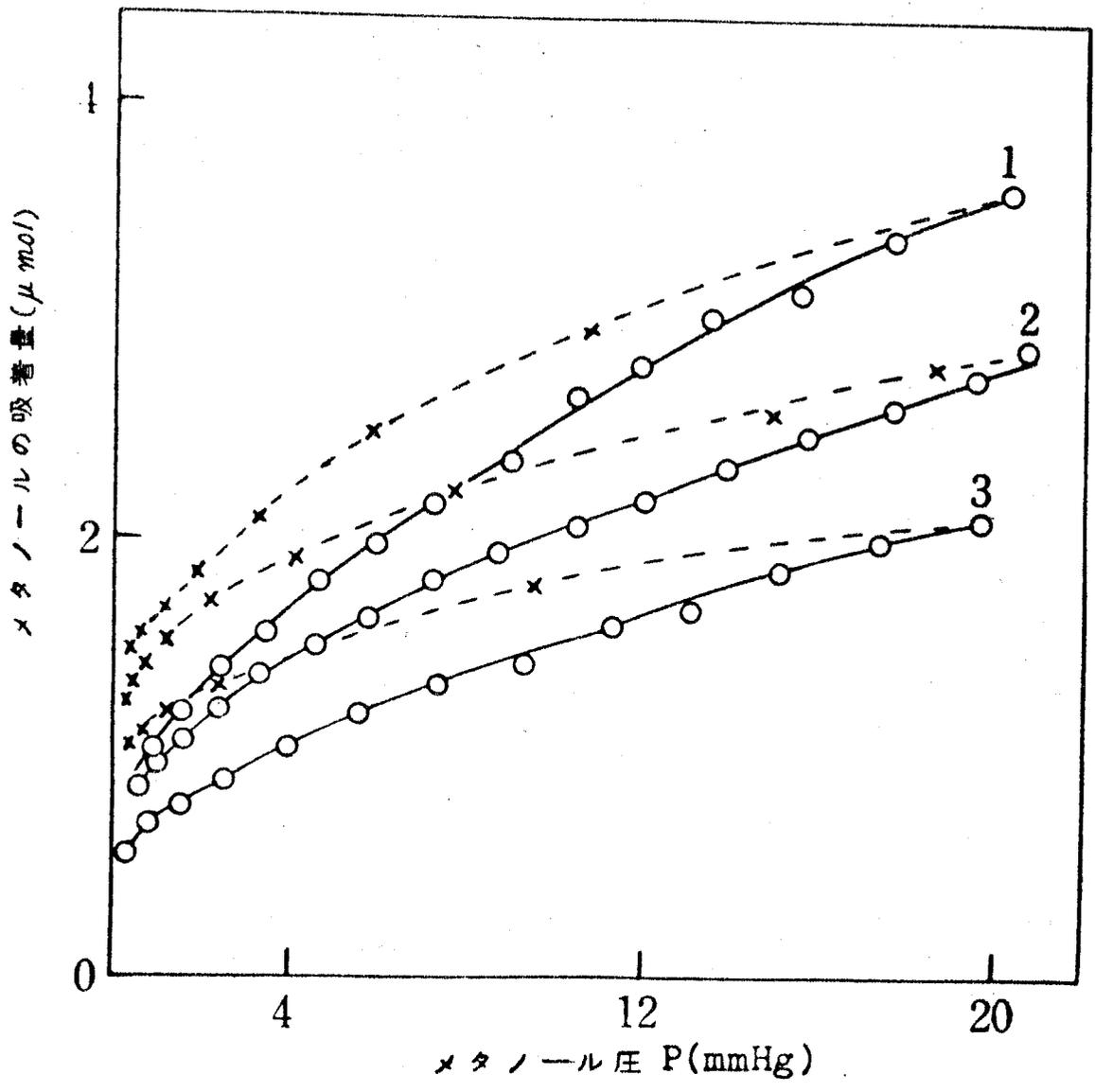
-15 °C の吸着等温線を 2 °C のそれとともに B E T プロットで示すと図 2.9 のように $P/P_0 > 0.05$ の範囲でよい直線関係がえられる。

いま、メタノール分子の吸着断面積を Emmett の式から 17.6 \AA^2 と評価し、この値と図 2.9 の $P/P_0 > 0.05$ の範囲の直線から触媒表面積を求めると 1.15 m^2 となり、別に -196 °C での窒素吸着により求めた値 1.2 m^2 とほぼ一致する。



—: 吸着等温線 - - - : 脱離等温線
 1: -15°C, 2: 2°C, 3: 20°C, 4: 40°C

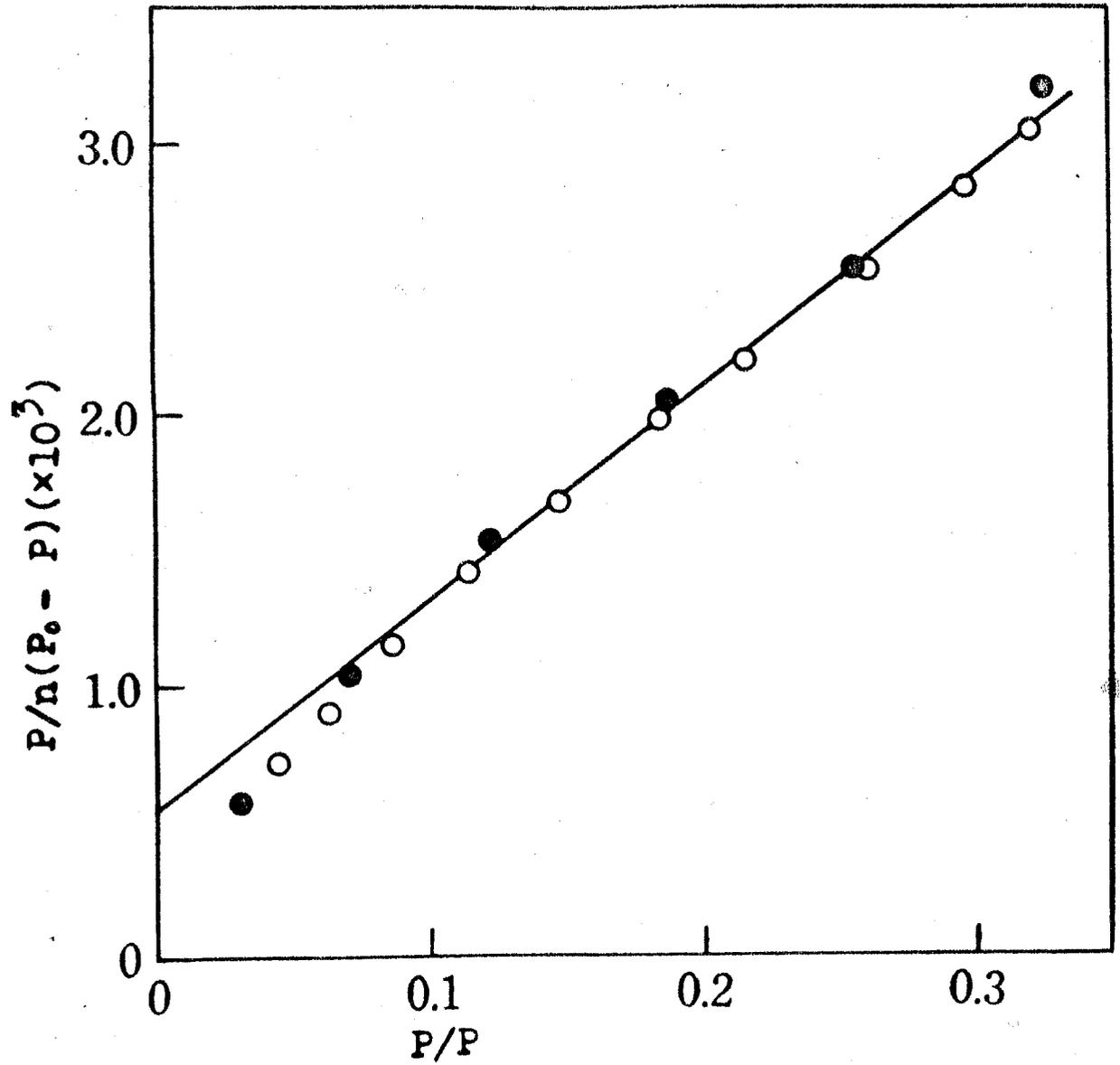
図 2.7 メタノールのヒステリシス等温線 (I)



—: 吸着等温線 , ---: 脱離等温線

1: 70°C, 2: 82°C, 3: 120°C

図 2・8 メタノールのヒステリシス等温線 (II)



○ : 2°C, ● : -15°C

☒ 2.9 BETプロット

さて、少くとも2℃以上で見い出されるヒステリシス等温線は一部の吸着メタノールの脱離速度がきわめて小さく、ほとんど不可逆的に吸着するためとみられるが、Emmett⁶⁶⁾のアンモニア合成触媒上の鉄原子への一酸化炭素の不可逆吸着およびPeakall⁶⁶⁾らのγ-Al₂O₃上の酸素イオンへのメタノールの不可逆吸着状態の定量的研究などを考慮すると、現在の不可逆吸着は化学吸着によるものと推定される。

したがってメタノールの分解反応と吸着との関係を調べるには、この不可逆吸着を吸着等温線から分離して別に考慮しなければならない。

このために、図2.10に示した方法を用いて、吸着および脱離の2つの等温線から吸着量を可逆部分と不可逆部分に分離することを試みた。

いま、単分子吸着層形成に要するメタノール量(図2.9より求めた値)をN、圧Pにおける不可逆吸着量および可逆吸着量を、それぞれn_iおよびn_r、圧P⁰(その温度での吸着実験の最高圧)での不可逆吸着量(脱離等温線を圧0に外挿した値)をn_i⁰、また脱離等温線上の吸着量からn_i⁰を差引いた値をn_rとする。さらに、K_r、K_rをそれぞれ吸着および脱離等温線における可逆吸着の平衡定数、α、βを、それぞれ、-15℃でのメタノール分子の吸着断面積を基準としたときの、吸着温度における不可逆および可逆吸着物質の有効吸着断面積を表わすための補正係数とする。

まず、脱離等温線では、このときの可逆吸着量および不可逆吸着量は、それぞれn_rおよびn_i⁰に近似的に等しい。ここで脱離側の可逆吸着にLangmuir型吸着等温式を適用すると、

$$K_r P (N - \alpha n_i^0 - \beta n_r) = n_r \quad (2.1)$$

と表わされる。

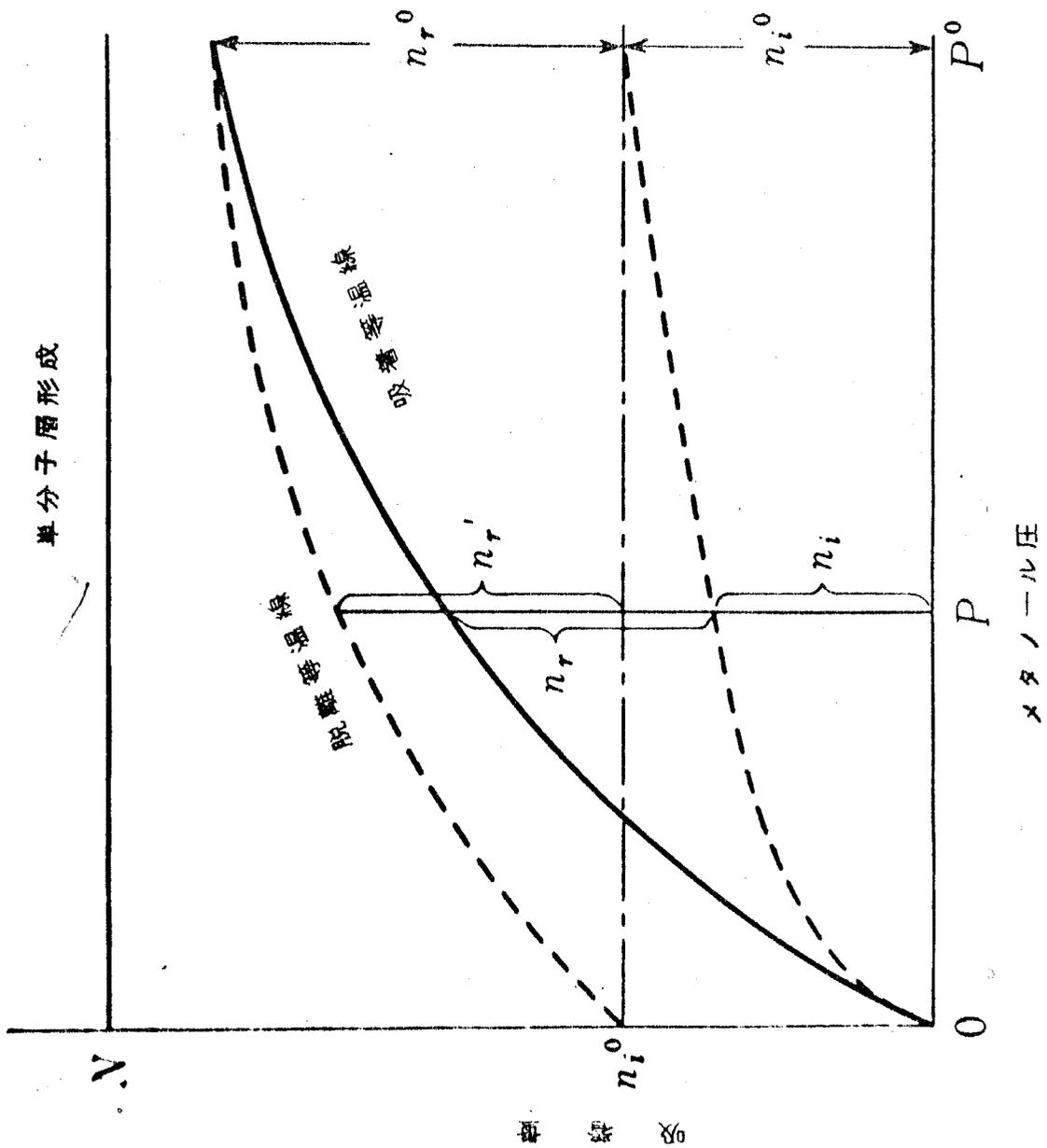


図 2・10 ヒステリシス等温線から可逆および不可逆吸着量の分離

(2.1) 式はまた、

$$\frac{1}{nr} = \frac{1}{\overleftarrow{K}_r (N - \alpha n_i) P} + \frac{\overleftarrow{\beta}}{N - \alpha n_i} \quad (2.2)$$

と書きかえられる。

N 、 n_i 、 α および $\overleftarrow{\beta}$ は一定温度では圧に依存しない定数とみなせるから、上の Langmuir 型吸着式の適用が妥当ならば、 $1/nr - 1/P$ は比例関係がえられるはずである。

図 2.1 1 はこの関係をプロットしたものであるが、よい直線性を示すことがわかる。

ここで、 α の値を仮定すれば図 2.1 1 の直線の勾配と切片から、各温度における \overleftarrow{K}_r および $\overleftarrow{\beta}$ を求めることができる。 $\alpha = 1$ および $\alpha = 2$ と仮定した場合の各温度での \overleftarrow{K}_r 、 $\overleftarrow{\beta}$ の値を表 2.1 に示した。

つぎに吸着等温式に注目すると、可逆吸着等温式は、脱離等温線の場合と同様に、Langmuir 型吸着式を適用すれば (2.3) 式がえられる。

$$\overleftarrow{K}_r P (N - \alpha n_i - \overrightarrow{\beta} nr) = nr \quad (2.3)$$

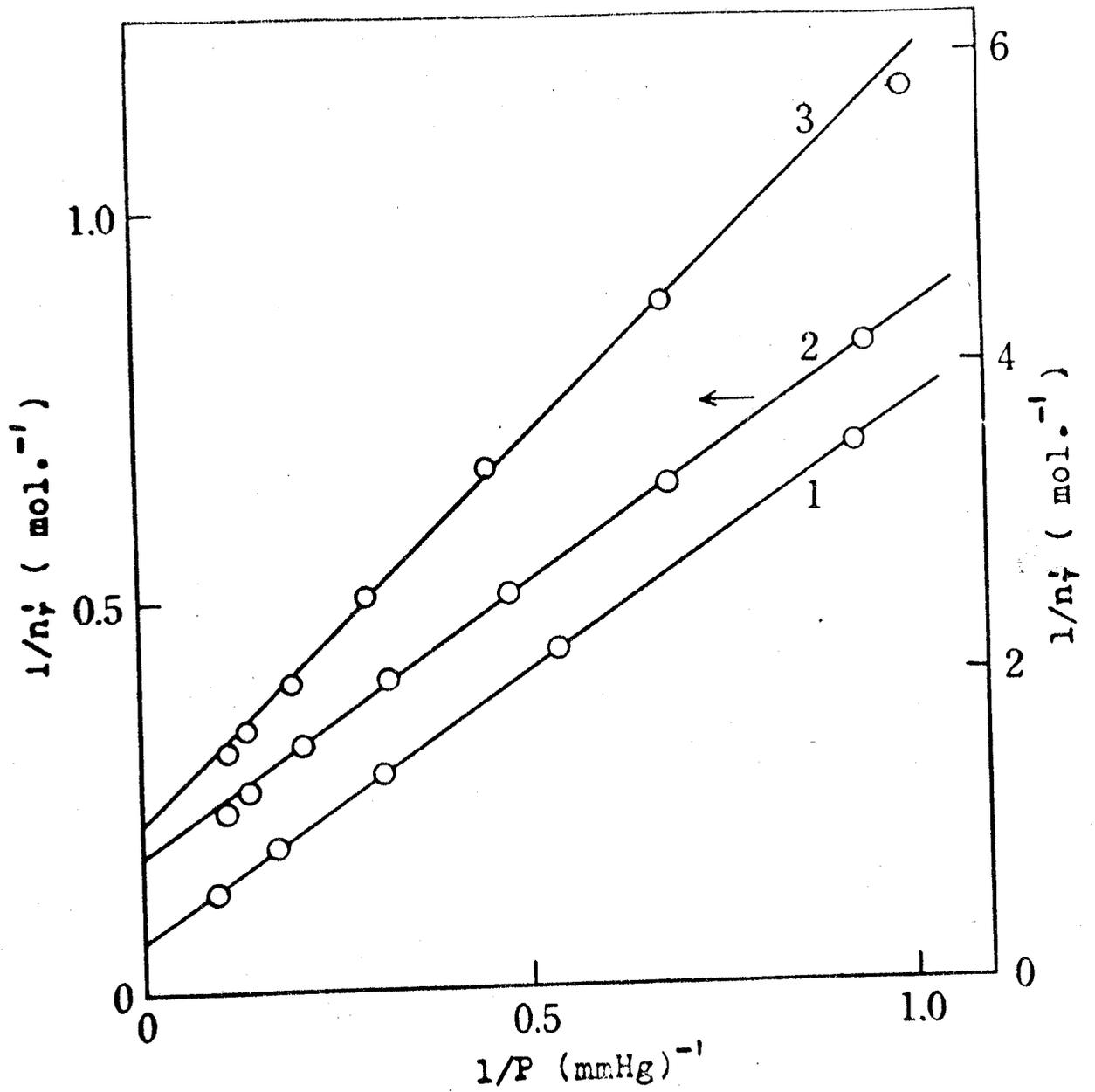
(2.1) および (2.3) をかきかえるとそれぞれ (2.4) および (2.5) 式をうる。

$$\frac{N - \alpha n_i}{nr} = \frac{1}{\overleftarrow{K}_r P} + \overleftarrow{\beta} \quad (2.4)$$

$$\frac{N - \alpha n_i}{nr} = \frac{1}{\overleftarrow{K}_r P} + \overrightarrow{\beta} \quad (2.5)$$

同一温度では $\overleftarrow{K}_r = \overrightarrow{K}_r$ および $\overleftarrow{\beta} = \overrightarrow{\beta}$ と考えられる。したがって同じ圧においては (2.6) 式が成立する。

$$\frac{N - \alpha n_i}{nr} = \frac{N - \alpha n_i}{nr} \quad (2.6)$$



1: 70°C, 2: 30°C, 3: 100°C

⊗ 2. 11 $(1/n_r') - (1/P)$ の関係

表 2. 1

$\bar{K}_r, \vec{K}_r, \overleftarrow{\beta}$ および $\vec{\beta}$ の α および温度依存性

$\alpha = 1$

$\alpha = 2$

| (°C) | $\alpha = 1$ | | | | $\alpha = 2$ | | | |
|------|-----------------------|-------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------------|-------------------------|---------------|
| | \overleftarrow{K}_r | \vec{K}_r | $\overleftarrow{\beta}$ | $\vec{\beta}$ | \overleftarrow{K}_r | \vec{K}_r | $\overleftarrow{\beta}$ | $\vec{\beta}$ |
| 30 | 0.163 | 0.165 | 1.6 | 1.6 | 0.219 | — | 1.2 | — |
| 40 | 0.113 | 0.098 | 2.1 | 1.7 | 0.139 | — | 1.7 | — |
| 70 | 0.043 | 0.036 | 3.3 | 3.6 | 0.050 | 0.039 | 2.8 | 3.4 |
| 82 | 0.036 | 0.045 | 7.0 | 7.6 | 0.043 | 0.049 | 5.8 | 6.7 |
| 100 | 0.022 | 0.022 | 8.6 | 7.2 | 0.025 | 0.025 | 7.7 | 7.0 |
| 120 | 0.023 | 0.025 | 11.0 | 11.6 | 0.027 | 0.027 | 10.0 | 10.4 |

また、

$$n = n_i + n_r \quad (2.7)$$

(2.6)、(2.7) 式から

$$n_r = \frac{N - \alpha n}{N - \alpha (n_r + n_i)} n_r \quad (2.8)$$

がえられ、 α を仮定すれば n_r すなわち吸着等温線の可逆吸着量、さらに (2.7) 式から不可逆吸着量 n_i が決定される。

$\alpha = 1$ および 2 の場合について、このようにして求めた n_i および n_r を用いて (2.5) 式から $\frac{(N - \alpha n_i)}{n_r} - 1/P$ の関係をプロットするとよい直線関係がえられる。図 2.12 (a) および 図 2.12 (b) にそれぞれ低温での $\alpha = 1$ の場合、および高温での $\alpha = 2$ の場合を示した。

高温における $\alpha = 1$ の場合もほぼ同様な直線性を示した。

また、表 2.1 に $\alpha = 1$ および 2 の場合の \overline{K}_r 、 $\overline{\beta}$ の値を示す。

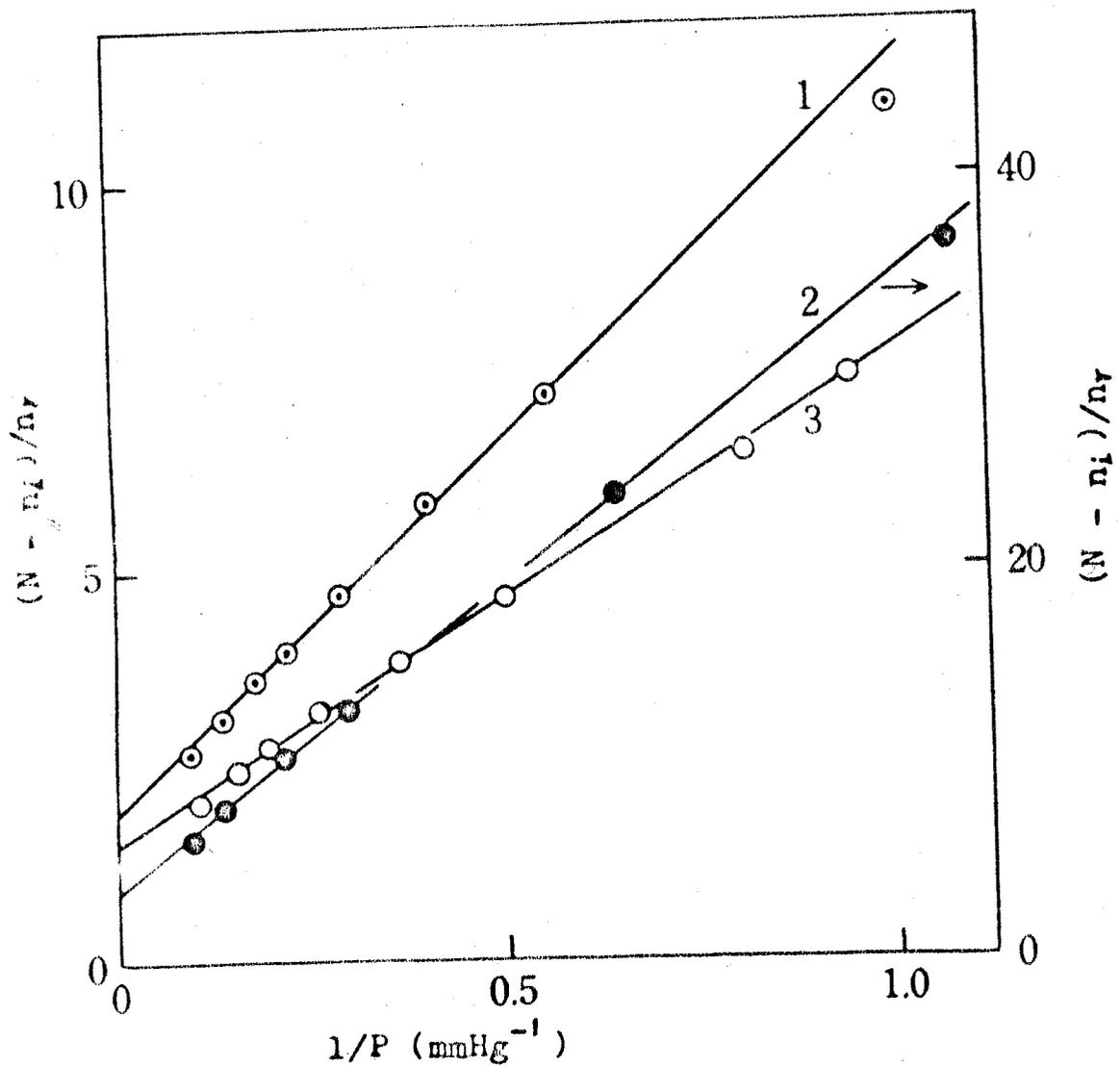
ここで、(2.6) 式の関係式を与える $\overline{K}_r = \overline{K}_r$ 、 $\overline{\beta} = \overline{\beta}$ の 2 つの条件に注目すると、表 2.1 から α として、40°C 以下では 1、80°C 以上では 2 の場合がほぼこの条件を満足することがわかる。

70°C ではいずれとも判定しえない。また、 β は温度上昇とともに増加している。

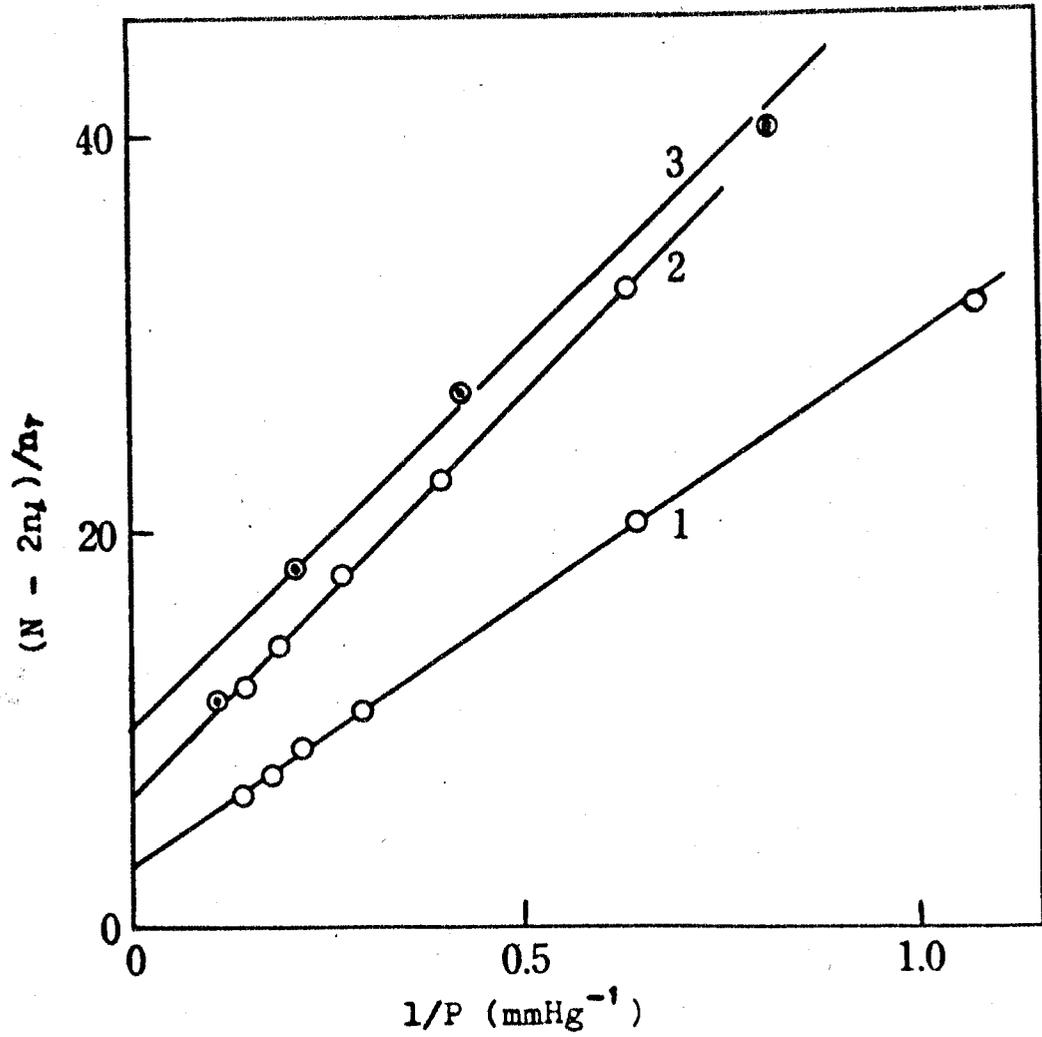
こうして分離した不可逆吸着の吸着等温線を図示すると図 2.13 のようになり、いずれの温度の場合もメタノール圧 1 mmHg 以下でほぼ一定値に達し、それ以上の圧では、圧の増加とともに吸着量はわずかながらます。

吸 着 熱

上にのべた方法により求めたメタノールの可逆吸着の吸着平衡定



2. 12 (a) 可逆吸着のLangmuirプロット I ($\alpha = /$)



1: 70°C, 2: 100°C, 3: 120°C

☒ 2 12 (b) 可逆吸着 Langmuir 7°ott II ($\alpha = 2$)

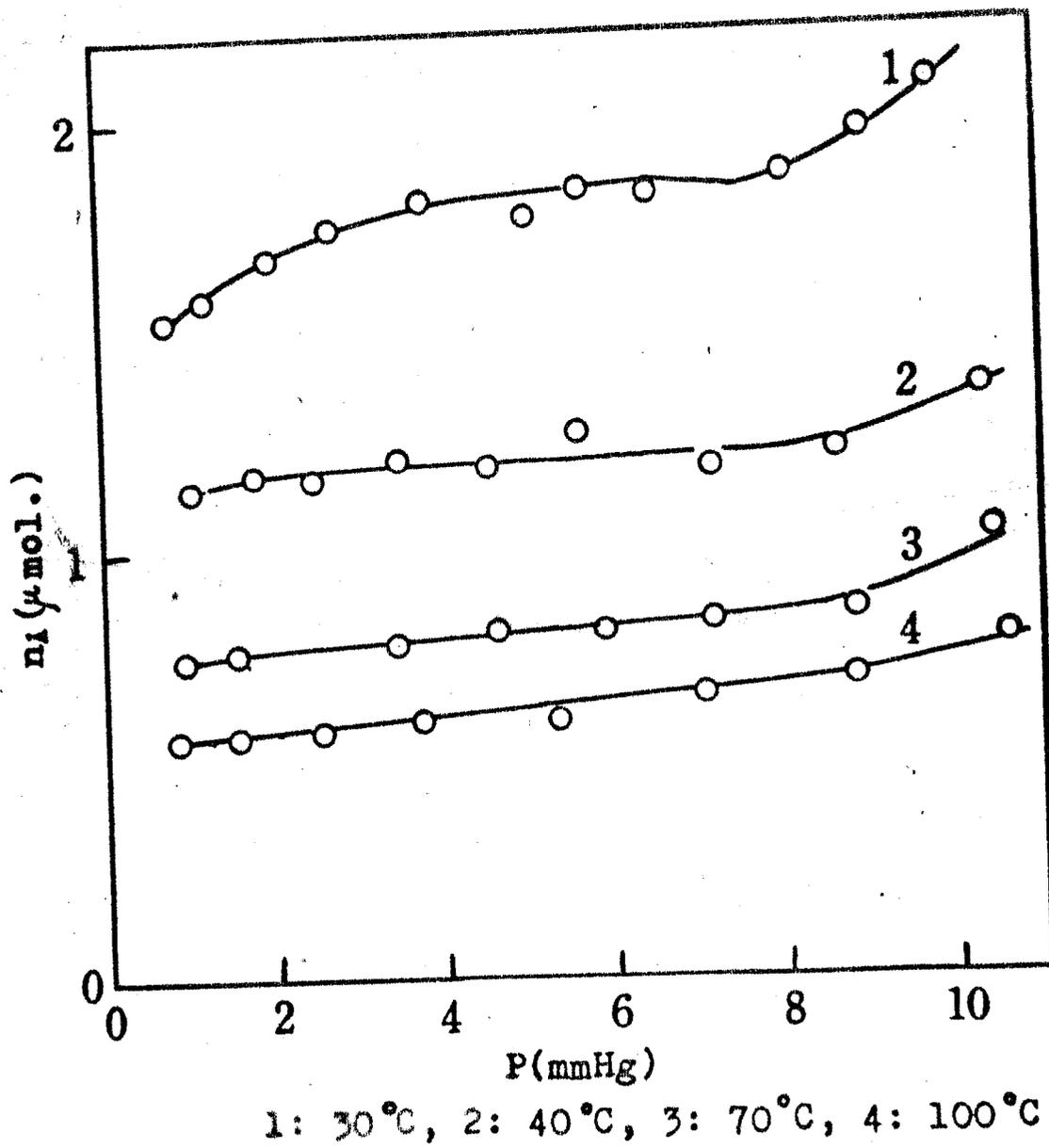


图 2. 13 不可逆吸着等温线

数 K_r ($\equiv \overline{K}_r = \overrightarrow{K}_r$) について $\log K_r - 1/T$ の関係を求めると、図 2.14 図のごとく直線関係はえられず、これは、可逆吸着熱 Q_p が温度に依存しているためと考えられる。

図 2.14 の曲線の切線の勾配から各温度における可逆吸着熱 Q_p を評価し、これを図 2.15 に示した。

一方、 \tilde{Q} を吸着量 a におけるメタノールの可逆および不可逆吸着にともなう見かけの微分吸着熱とすると、十分小さい温度差においては \tilde{Q} は一定とみなすことができる。したがって、その範囲内では Clausius - Clapeyron の式が成立するから、図 2.7 および図 2.8 を用いて一定の吸着量 a を与える平衡圧 P を各温度について求め、 $(\log P - T)$ の曲線の接線の勾配から \tilde{Q} が計算される。

\tilde{Q} の温度による変化を Q_p と同じく図 2.15 に示した。

その結果、 30°C 付近における Q_p および $-15^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ での \tilde{Q} はともにメタノールの気化熱 (8.4 Kcal/mol) とほぼ一致する。

また、 Q_p は温度上昇とともに減少するが、 \tilde{Q} は 40°C 付近迄増大し、それ以上の温度では減少しはじめる。

2.2.3 考 察

(1) 可逆吸着

$-15^\circ\text{C} \sim 2^\circ\text{C}$ では、 $P/P_0 > 0.05$ において、吸着等温線が B E T 直線によく表わせること、またこれから求めたニッケル表面積が窒素吸着により求めた値とほぼ一致すること、および微分吸着熱がメタノールの気化熱と一致することなどから、この領域での吸着の大部分は物理吸着であるとみなされる。

しかし、 $P/P_0 < 0.05$ の範囲で上記 B E T 直線から下側にずれてくるが、その傾向が -15°C および 2°C においてほぼ同様であるから、 -15°C においても 2°C の場合と同じく一部の不可逆吸着が生

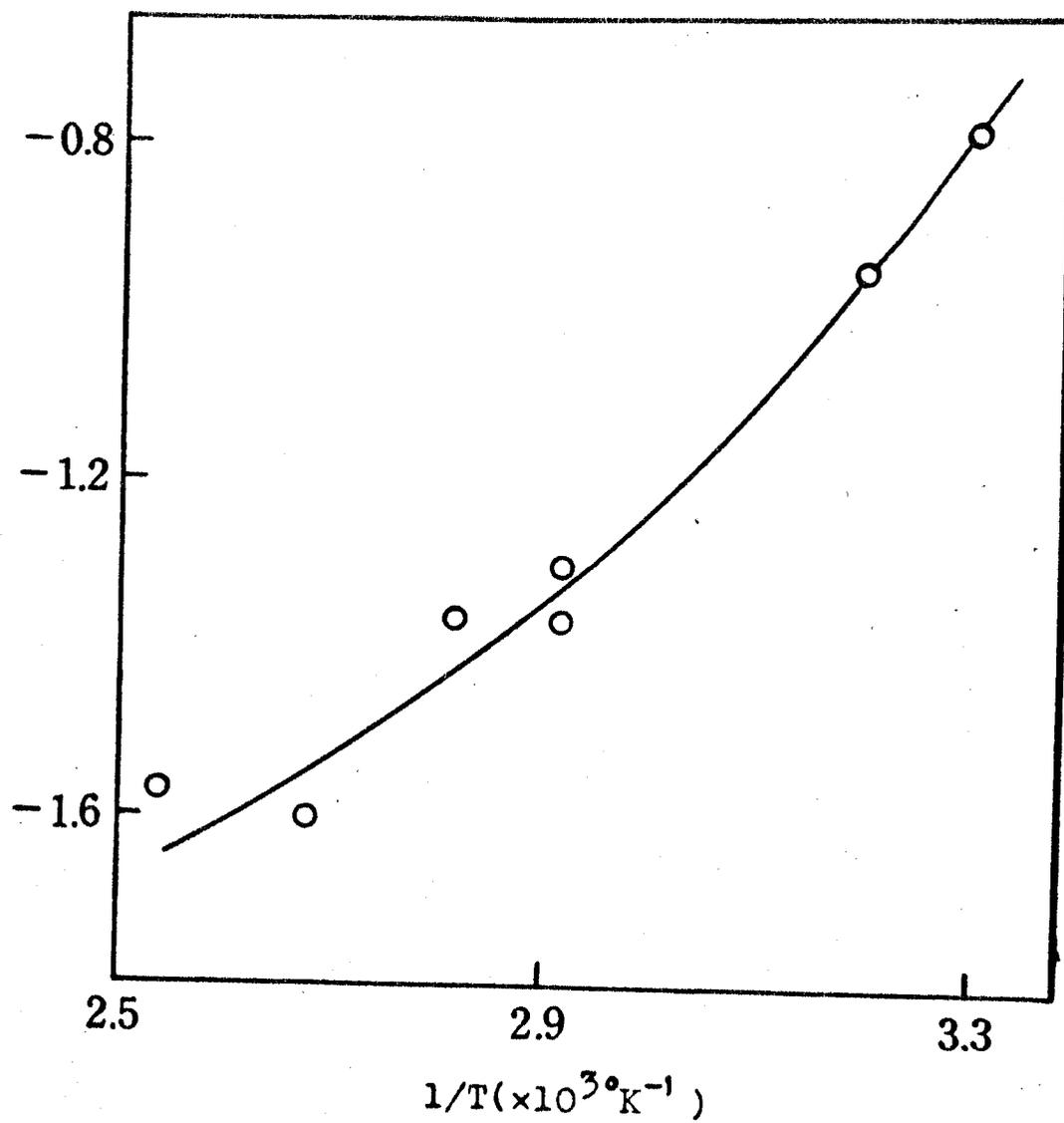
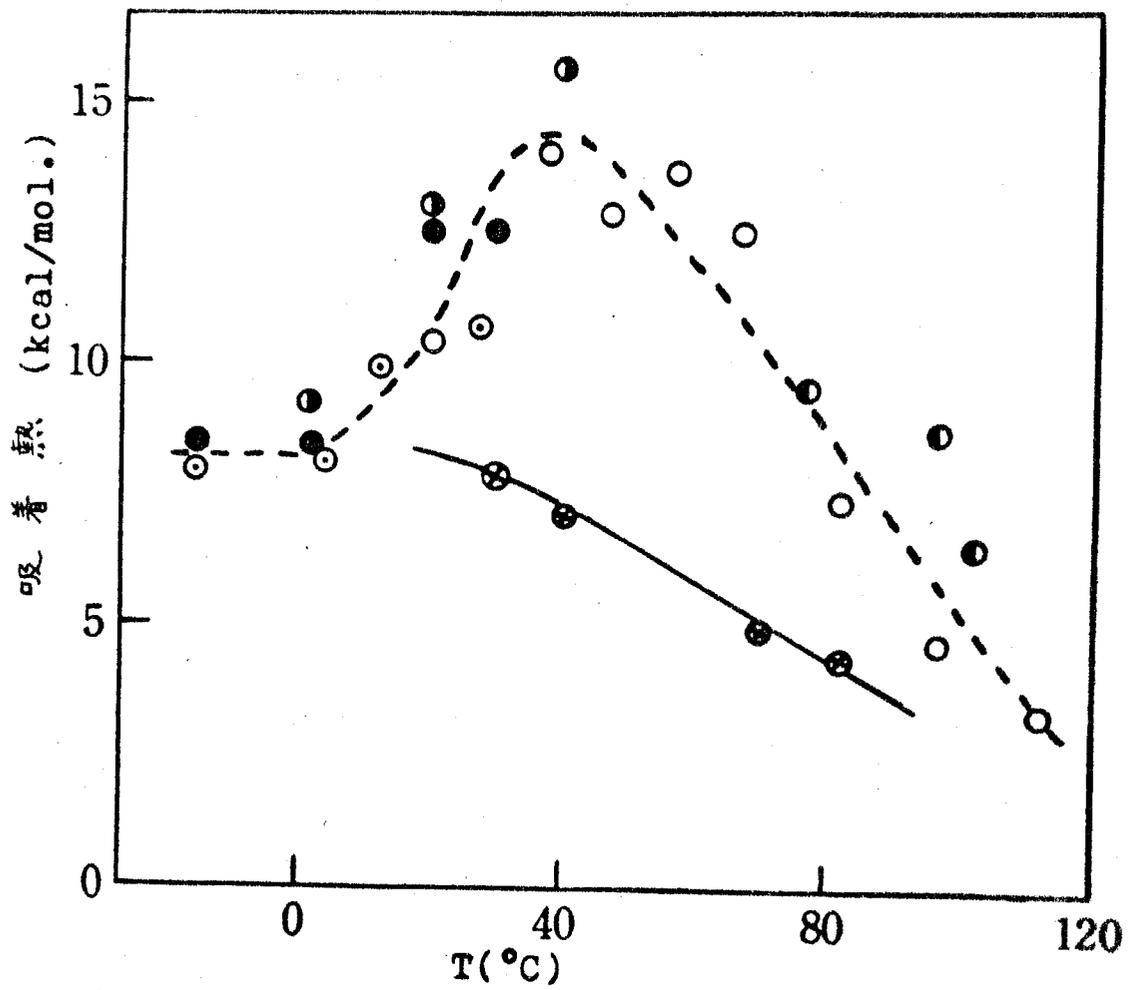


図 2. 14 Krの温度依存性



●: 1 mol., ○: 2 mol., ⊙: 5 mol., ⊗: 8 mol.

●: BET直線のC定数から求めた値

⊗: 可逆吸着熱 Q_p

図 2. 15 吸着熱の温度変化

じていると思われる。

また、表面被覆率 θ が 1 より小さい範囲で、可逆吸着が Langmuir 式で表わせること、Kr の温度依存性から求めた吸着熱が 30°C 付近では、メタノールの気化熱にほぼ一致すること、および θ が 1 に近いことなどから、可逆吸着もまた物理吸着、あるいはそれに近い吸着であると推定される。

しかし、高温になるに従い可逆吸着熱が減少し、また θ が増加すること (表 2.1) を考慮すると、高温では可逆吸着したメタノール分子はニッケル表面をある程度移動しうる (mobile) 状態になるものと思われる。

(2) 不可逆吸着

図 2.15 から 0~120°C における微分吸着熱 \tilde{Q} は、可逆吸着熱 Q_p より大きい。この差は、この温度域では、可逆吸着熱より大きい不可逆吸着が生じているためと考えられる。

いま、この不可逆吸着熱を Q_c とすると、 Q_p 、 Q_c および \tilde{Q} の間には、次の関係式が成り立つ。

$$\tilde{Q} = rQ_p + (1-r)Q_c \quad (2.9)$$

$$\text{但し、} r = \left(\frac{\partial n_r}{\partial P}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T$$

(2.9) 式を用いて、不可逆吸着熱 Q_c を、30°C および 82°C について評価すると、それぞれ 3.2 および 2.1 Kcal/mol となる。

130°C 以上の高温では、図 2.15 において、 \tilde{Q} および Q_p を外挿すると、 \tilde{Q} は Q_p より小さくなる。即ち、 Q_c は高温になるにしたがい小さくなると考えられる。

一方、表 2.1 から、 α の妥当な値は、約 40°C 以下では 1.80°C 以上では 2 であつた。

これは、 40°C 以下におけるメタノールの不可逆的吸着状態は、ほぼ非解離的で、約 80°C 以上では2つの吸着種に解離していることを示唆し ($\alpha = 2$ のため)、不可逆吸着状態には、少なくとも、2種類存在するとみられる。

次章でのべるニッケル線触媒によるメタノールと重水素との交換反応の実験から、 80°C 以上で生ずる解離型不可逆吸着は $\text{CH}_3\text{O}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$ の状態で存在すると推定される。

さらに、第7章の昇温反応脱離法の結果から、この吸着状態は、一部のメタノールの分解反応により生じた強吸着状態の一酸化炭素により誘起された吸着点に吸着した状態であるとみられ、またメタノールの分解反応に寄与する状態でもあると考えられる。

一般に、触媒表面で反応が進行している状態では、本実験で示したように、多くの場合、可逆吸着と不可逆吸着とが共存しているものと考えられ、特にメタノールおよびギ酸などの高沸点化合物で、しかも、低温で反応を生じやすい化合物では、少なくとも、物理吸着による可逆吸着は無視できない。

したがって、このような異なる吸着状態の共存下での測定された全吸着量に対して Langmuir 等温式の適用性およびその結果にもとづいて吸着状態を議論することは危険であろう。

また、たとえ、物理吸着が無視できる場合でも、化学吸着状態が本実験の場合のように、複数存在する場合には、これらを区別して議論しなければならない。

本研究では、常温以上でのメタノールの吸着等温線は、そのままでは、従来提出されたいずれの吸着等温式によつても表わすことはできないが、可逆および不可逆吸着の分離を本節でのべた方法により行くと、可逆吸着に対しては、拡張された Langmuir 吸着式が適用されうること、およびこの式から間接的ではあるが、ある程度可逆および不可逆吸着状態を知りうるということがわかった。

第三章 ニッケル線表面におけるメタノール 分解反応⁶⁸⁾

この章では、前章の水素およびメタノールの吸着状態の研究に引き続き、全く同一の触媒を用いて、メタノール分解反応の研究を、主として速度論的方法により行った結果についてのべる。

緒論でのべたように、メタノール分解反応の速度論的研究は、酸化物において二、三行われているが、金属を用いた研究はほとんどない。

本研究では、メタノールの単独分解反応の他に、生成物である水素および一酸化炭素がメタノールと共存する場合の分解反応速度をしらべ、また、反応の誘導期間、メタノールと重水素との交換反応および分解反応の中間体と考えられたホルムアルデヒドの単独分解反応の結果などを合せて、上記触媒上でのメタノール分解機構を提出した。

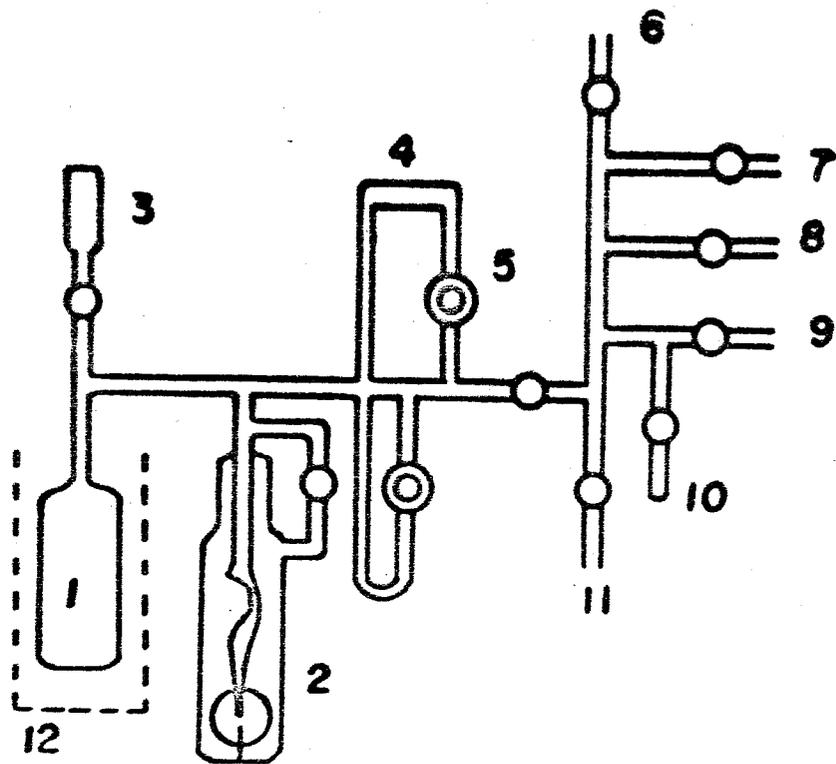
実験的にえられたこれらの諸結果は、新たに拡張されたLangmuir-Hinshelwoodの方法を、提出した反応機構に適用することにより矛盾なく説明される。

3.1 実 験

触媒用ニッケル線（長さ30cm）は、前章のものと同一のものを用いた。ホルムアルデヒドは米山薬品工業製パラホルムアルデヒドを脱ガス後、70～80℃に加熱することにより発生させた。

実験は静的方法により行い、装置の大略を図3.1に示した。

反応管としては容積100mlの石英管を用い、温度測定は、C-A熱電対により行い、反応管の温度は自動温度調節器で±0.1℃の範囲で一定した。



1. 反 応 管 2. Bourdonゲージ 3. サンプルング管
 4. ニッケル保存管 5. ストップバルブ (二重管)
 6. 高真空系へ 7. CH_3OH 8. CO 9. H_2 10. トラップ
 11. マノメーターへ 12. 電気炉

図 3-1 実験装置

実験操作は次の順序で行った。まず、反応系内が十分真空になったところで ($< 10^{-5}$ mmHg) あらかじめ処理をほどこしてある Ni 線触媒を保存器より、磁石を用いて、バルブ 5 を開いてとり出し、ついで、メタノール蒸気を必要の圧だけ反応器内に入れる。ニッケル線を反応管内に投下すると同時に測定を開始し、反応の進行は、圧の時間的变化により追跡した。

反応生成物の分析は、質量分析計 (日立 RMU-5B) または、赤外線吸収法 (Perkin Elmer - 125 型) によった。

3.2 結 果

3.2.1 メタノール分解反応速度

質量分析の結果から、メタノールの分解生成物は、反応初期では水素および一酸化炭素よりなるが、反応後期および高温になるにしたがい、炭酸ガス、メタンなどが 1 ~ 2 % 認められた。

分解反応の測定は、300、340、360、380、400 および 430 °C の各温度について、メタノール初圧約 1 ~ 20 mmHg の範囲で行った。

結果の一部を図 3.2 に示す。

反応には触媒投入後、約 10 ~ 15 sec の誘導期間があり、したがって、圧力-時間曲線の最大傾斜から反応初速度を求めた。

初速度 (r_0) とメタノール初圧 (p_m) との関係は図 3.3 に示されるように、 $1/\sqrt{r_0} - 1/\sqrt{p_m}$ について直線関係が認められた。

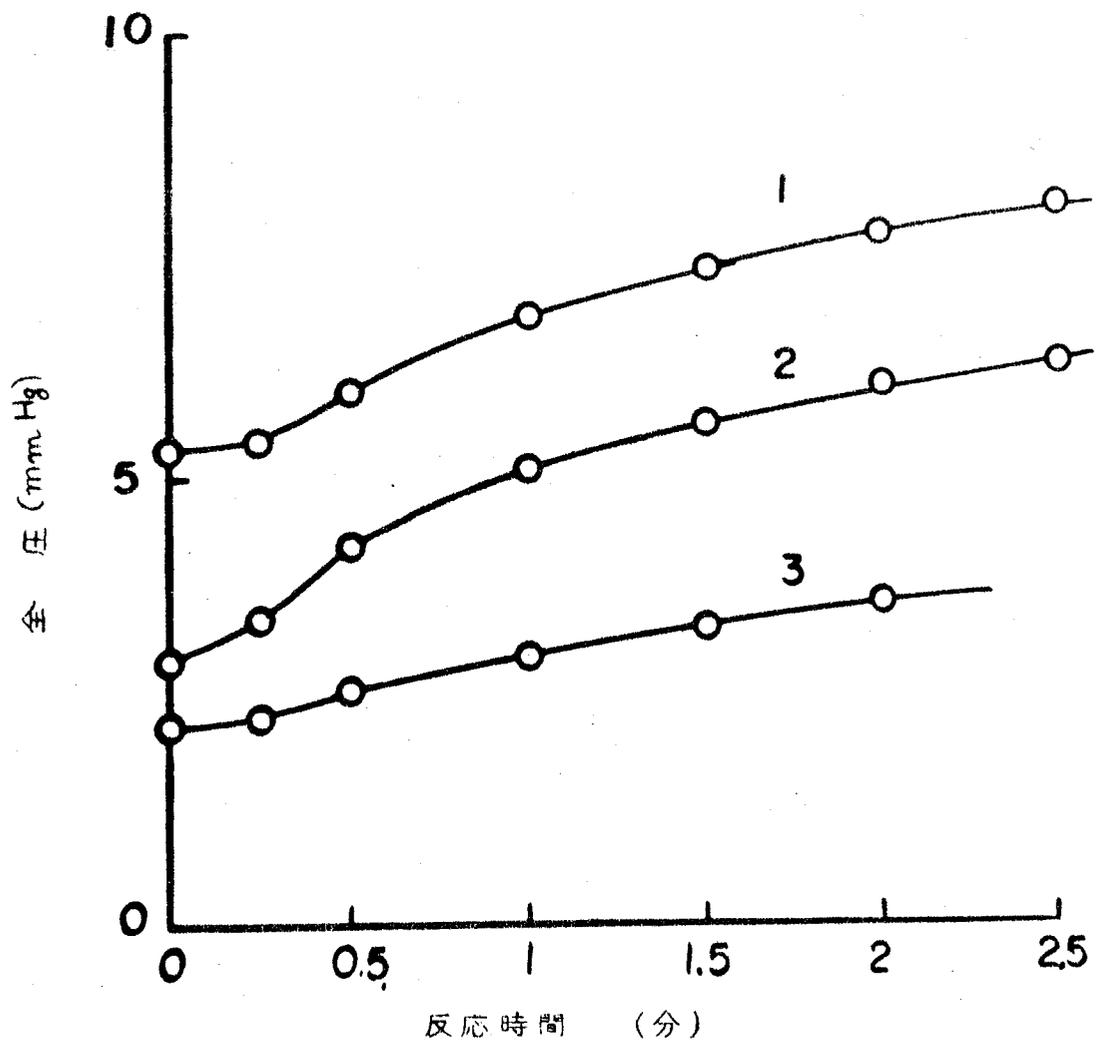
したがって、反応速度式は次式で表わされる。

$$r_0 = \frac{a p_m}{(1 + b \sqrt{p_m})^2} \quad (A)$$

(a、b は定数)

定数 a の温度変化を図 3.4 に示した。

これより、反応の見かけの活性化エネルギーを評価すると 18.3



1 : 380°C 2 : 430°C 3 : 360°C

図 3・2 全圧の時間変化

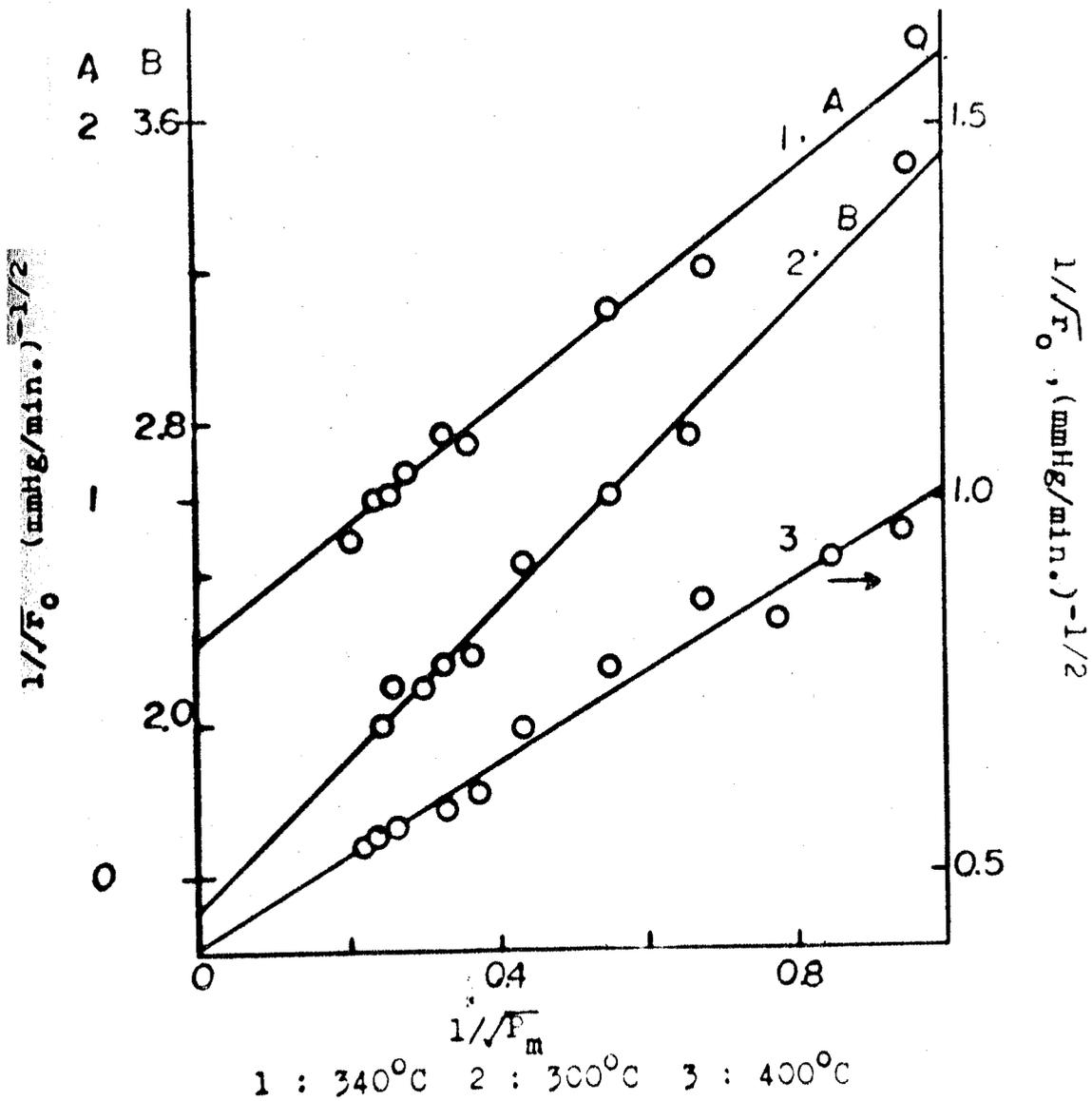
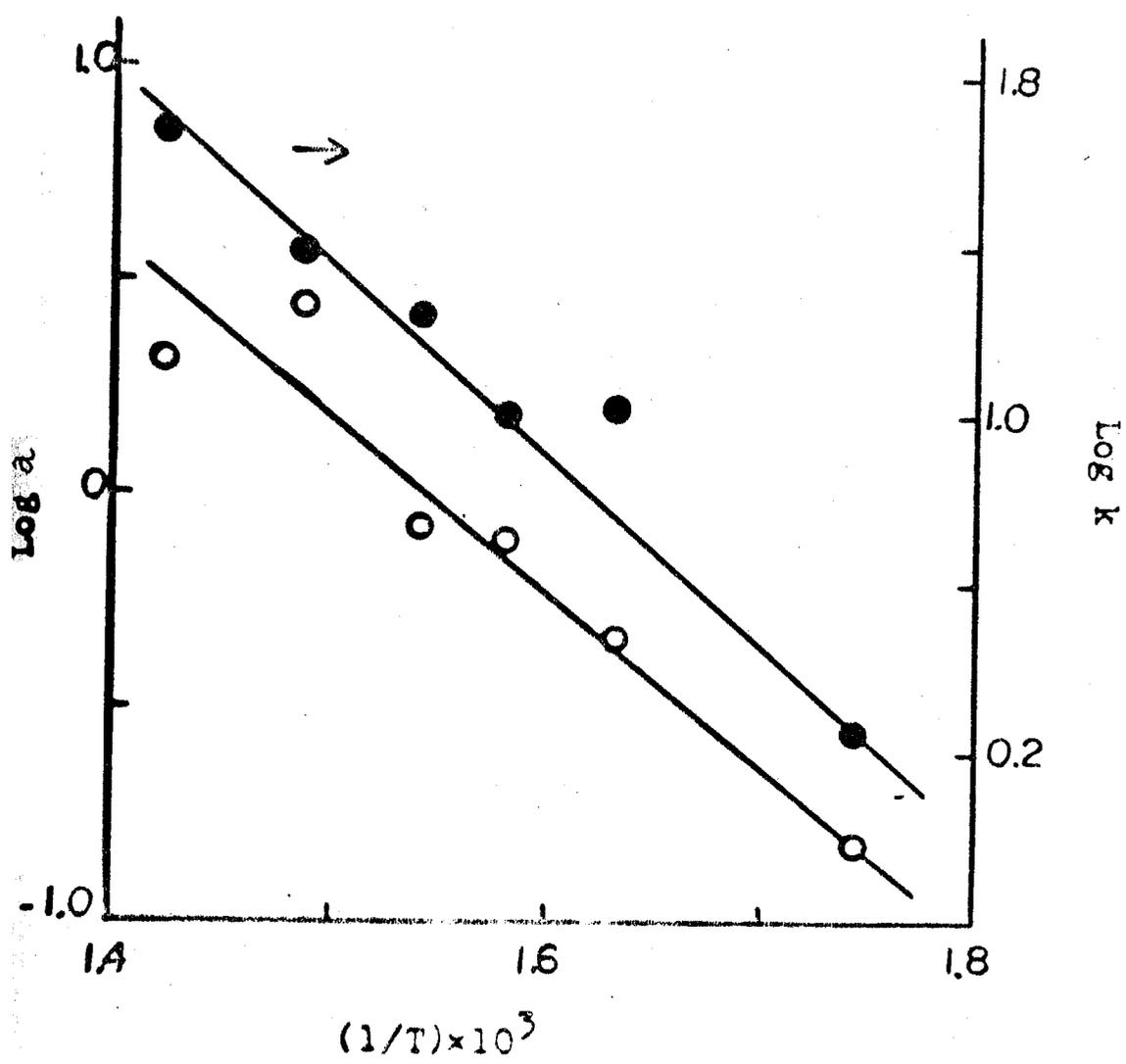


図 3・3 メタノール分解反応における
 $(1/r_0)$ と $(1/P_m)$ の直線関係



⊠ 3・4 aおよびkの温度依存性

Kcal/mol となる。

3.2.2 生成物の影響

主生成物の影響を知るために、320～380°Cの温度域で、メタノール初圧を一定にして ($P_m = 7$ mmHg)、水素および一酸化炭素をそれぞれ0～8 mmHgの範囲であらかじめメタノール中に混入した場合の反応速度を測定した。

初速度についての結果を図3.5に示した。

これより、水素は若干促進作用をもつが、一酸化炭素は抑制効果をもつことがわかる。

また、共存する水素は、反応初期に観測された誘導期間を短縮しこの効果は高温になる程大きいことが認められた。

3.2.3 メタノールと重水素との交換反応

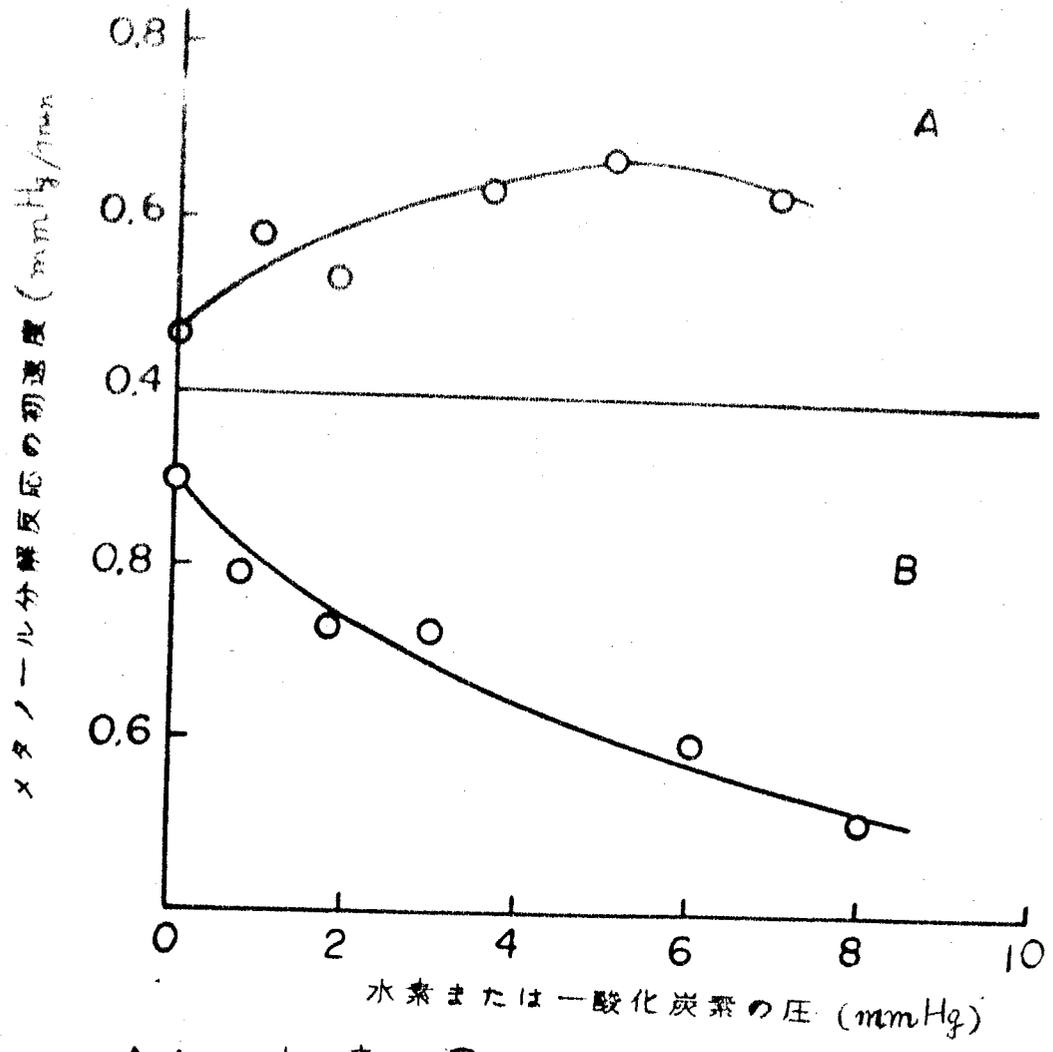
次にニッケル線触媒上でのメタノールの吸着状態を知るために、メタノールと重水素との交換反応をメタノール分解反応中および反応開始温度より低温の条件で行った。

その結果を図3.6に示した。

交換生成物が CH_3OD のみであることは 860 cm^{-1} 付近に現われるO—D変角振動の吸収帯によつて確認された。

Kemballら⁶⁷⁾はニッケル蒸着膜を用いて、同様の実験を行い、常温付近で交換反応が生ずることを認めている。

以上の結果から、メタノールはニッケル触媒上で、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$ のような解離状態またはそれに近い状態で吸着しているものと考えられる。



A : 水素 B. 一酸化炭素

図 3・5 添加水素または一酸化炭素のメタノール分解初速度におよぼす影響

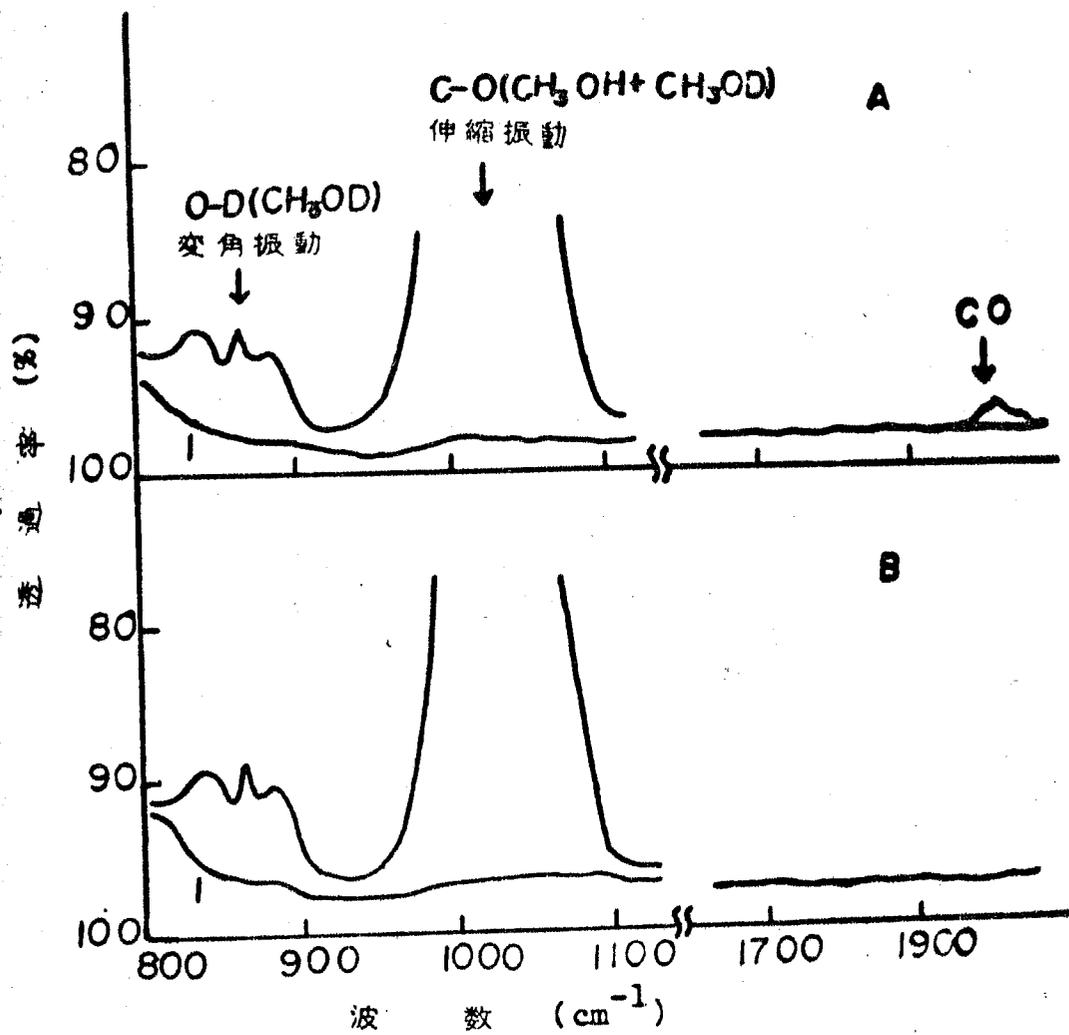


図 3.6 メタノールと重水素との交換反応のI.R.スペクトル
 A: 分解反応中 (146°C , 1.5時間後)
 B: 分解反応を生じないような条件 (90°C , 3時間後)
 | : バックグラウンド

3.2.4 ホルムアルデヒドの分解反応

緒論でのべたごとく、従来行われた多くの研究において、メタノールの分解反応の中間体とみなされたホルムアルデヒドの分解反応の速度論的研究を行った。

その結果、ホルムアルデヒドは、ニッケル線触媒上では、水素と一酸化炭素に分解するが、その速度は、同一条件下で、メタノールのそれよりはるかに大きいことがわかった。

したがってメタノール分解反応中に気相に、ホルムアルデヒドが認められないのは、このホルムアルデヒドの高い反応性に基づくためであろう。

反応初速度 (r_0^f) と圧 (P_f) との関係は、図3.7に示したように、 $1/r_0^f - 1/P_f$ の間によい直線関係が認められる。

したがって、反応初速度は次式で表わされる。

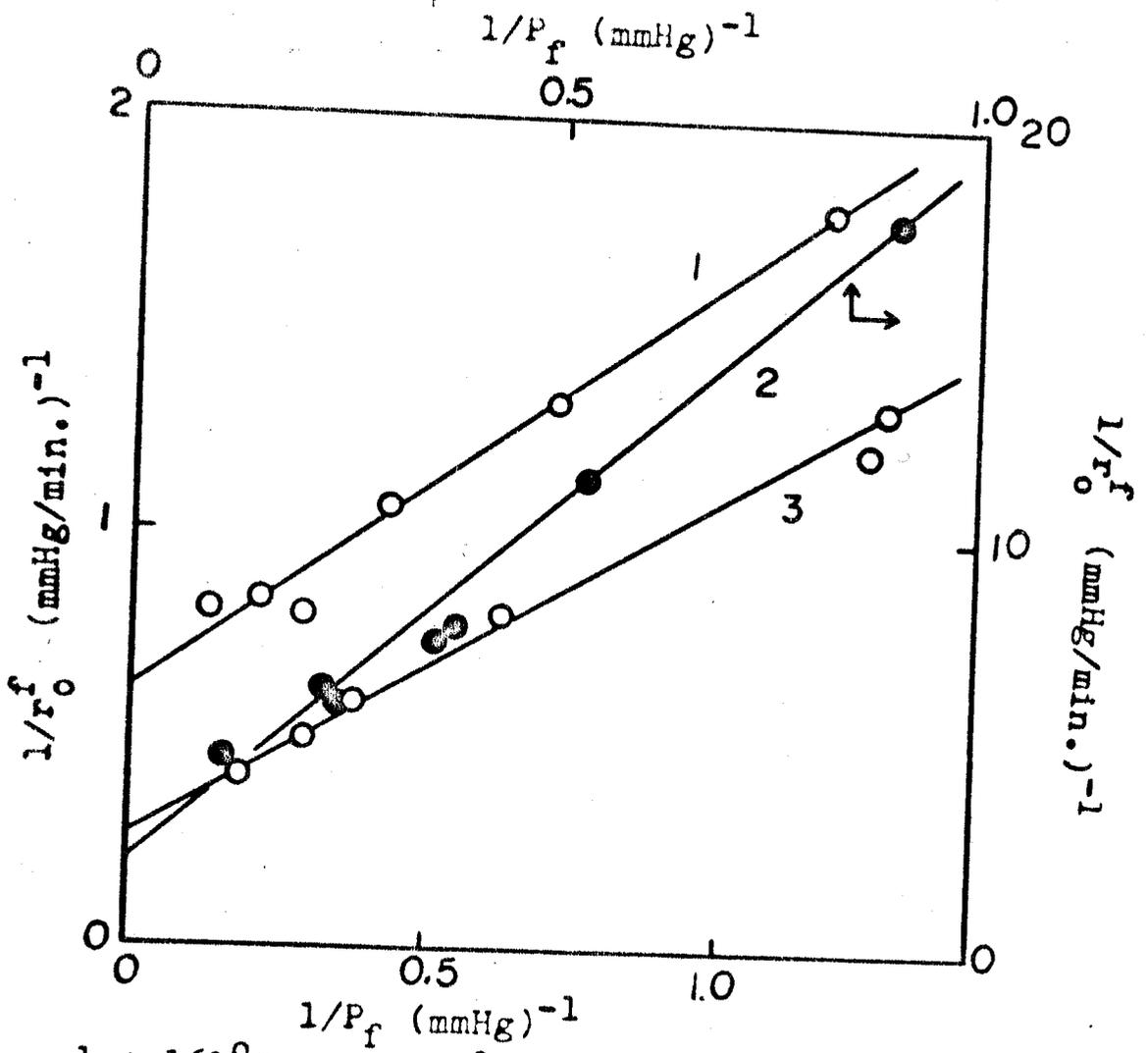
$$r_0^f = \frac{k_f K_f P_f}{1 + K_f P_f} \quad (B)$$

k_f および K_f は定数であるが、ここで、反応に有効なホルムアルデヒドの吸着が Langmuir 型吸着に従うものとすれば、 k_f および K_f は、それぞれ、反応の速度定数および“反応中”の反応に有効な吸着ホルムアルデヒドの吸着平衡定数に相当する。

そのため、 k_f および K_f の温度依存性 (図3.8) から、それぞれ反応の真の活性化エネルギーおよび反応中の反応に有効な吸着ホルムアルデヒドの吸着熱が評価される。

図3.8から、それぞれ 15.6 Kcal/mol およびほとんど0の値がえられ、 r_0^f は、次のようになる。

$$r_0^f = \left\{ \frac{9 \times 10^{22} e^{-15,600 \text{ cal/KT}} P_f}{1 + 0.35 P_f} \right\} \times \frac{1}{g}$$



1 : 161°C 2 : 120°C 3 : 180°C

☒ 3・7 ホルムアルデヒド分解反応における
 $(1/r_f)$ と $(1/P_f)$ の直線関係

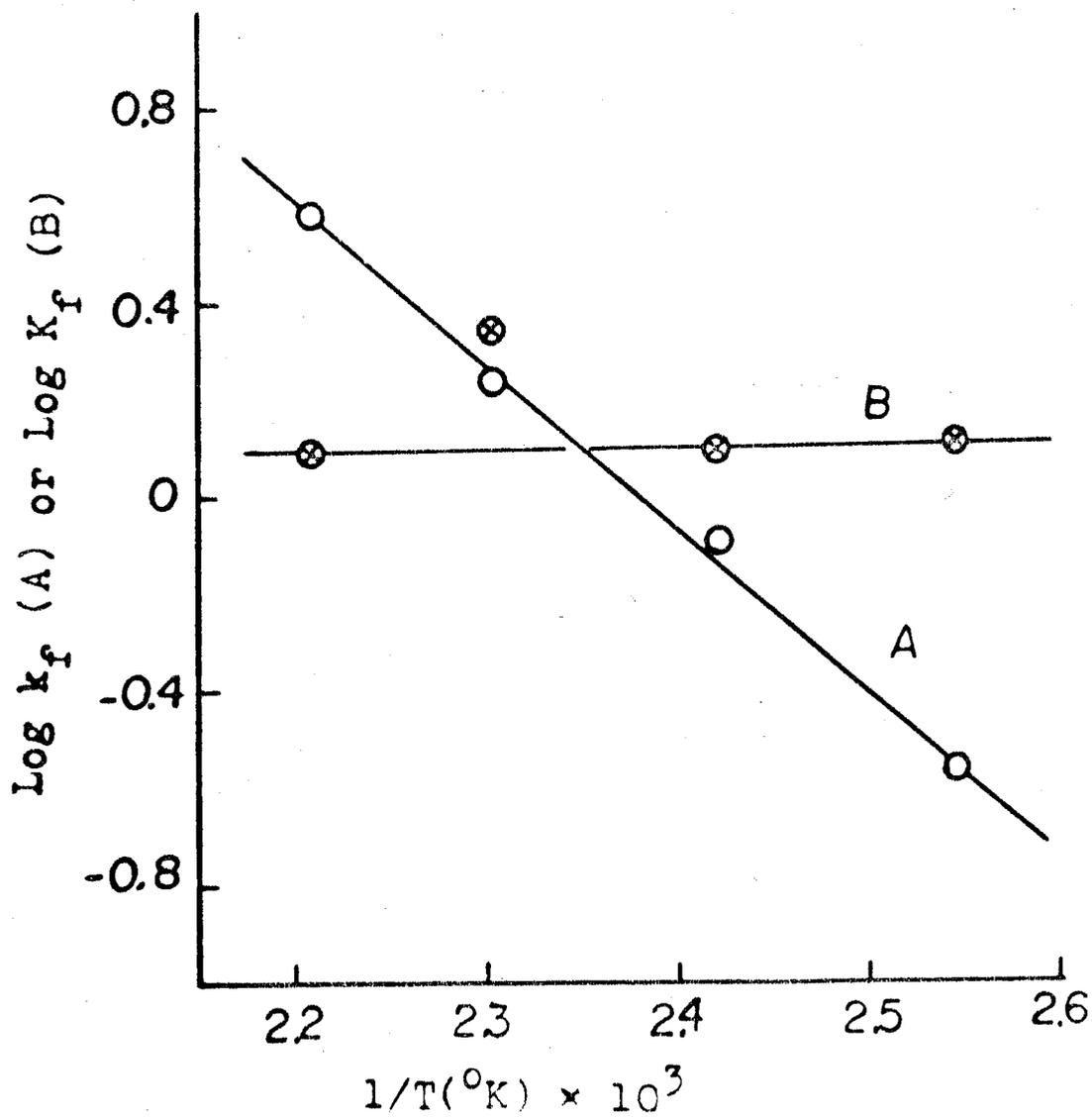


図 3. 8 ホルムアルデヒド分解反応における k_f および K_f の温度依存性

$$\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (\text{C})$$

ここで、 g は触媒表面の roughness factor, P_f は mmHg 単位である。

また、上の速度式から、ホルムアルデヒドの $\text{H}_2 + \text{CO}$ への分解過程の律速段階は、ニッケル表面に吸着したホルムアルデヒドの分解過程であると考えられる。

なお、ホルムアルデヒドの分解機構は、次章で考察する。

3.3 考 察

3.3.1 反応機構

以上のメタノールおよびホルムアルデヒドの分解反応、メタノールと重水素との交換反応および前章の水素およびメタノールの吸着実験などの結果から、ニッケル線触媒上でのメタノールの分解機構を考えると、表面に存在する吸着種として、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{a})$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{a})$ 、 $\text{CO}(\text{a})$ および $\text{H}(\text{a})$ などが考えられよう。

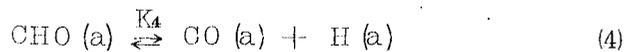
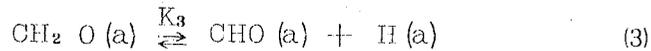
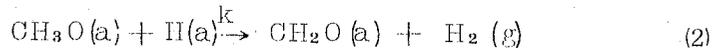
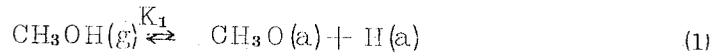
ホルムアルデヒドの分解速度がメタノールのそれより著しく大きい、これがメタノール分解反応中にも適用できるものとすれば、以上の吸着種のうち、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{a})$ の分解過程はメタノール分解反応の律速段階でないであろう。

また、 $\text{CO}(\text{a})$ は $\text{CH}_2\text{O}(\text{a})$ の分解により生じると考えられるため、上の推論に基づけば $\text{CO}(\text{a})$ の脱離を律速とする考えも否定される。

さらに、重水素との交換反応が、メタノールの分解を生じない条件下でも、起る事実は、メタノールの吸着過程は反応の律速段階ではないことを示唆している。

次に、微量の共存水素が反応を促進することは、メタノールの解離吸着または生成物である水素の解離吸着により生じた吸着水素原子が反応の律速過程に関与しているのであろう。

以上の考察から、吸着水素原子が、吸着メトキシ中の水素原子を引抜く過程を律速とする次のような反応機構が考えられる。反応(1)~(6)は(2)を除いて部分平衡にある。



ここで、 k および K_i はそれぞれ(2)および(i)の素反応の速度定数または平衡定数である。

3.3.2 反応速度式

さて、上の(1)~(6)の各式に Langmuir - Hinshelwood 理論を適用すると、それぞれ(1)'~(6)'式がえられる。

$$K_1 P_m S^2 = \theta_1 \theta_6 \quad (1)'$$

$$K_3 \theta_3 S = \theta_4 \theta_6 \quad (3)'$$

$$K_4 \theta_4 S = \theta_5 \theta_6 \quad (4)'$$

$$K_5 \theta_5 = P_{co} S \quad (5)'$$

$$K_6 \theta_6^2 = P_h S^2 \quad (6)'$$

ここで、 θ は吸着種の表面被覆率で、 θ_1 、 θ_3 、 θ_4 、 θ_5 および θ_6 はそれぞれ、 $\text{CH}_3\text{O}(a)$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(a)$ 、 $\text{CHO}(a)$ 、 $\text{CO}(a)$ および $\text{H}(a)$ に相当し、 S は表面の空いた吸着点の分率で

$$S = 1 - \theta_1 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_5 - \theta_6 \quad (7)$$

で与えられる。

また、 P_{co} および P_h は、それぞれ一酸化炭素および水素圧を表す。

一方、メタノール分解反応速度は

$$r = k\theta_1\theta_0 \quad (8)$$

で与えられる。

(1)~(6)と(8)式から反応速度 r は次のように、 P_m 、 P_{co} 、 P_h などの函数として表わされる。

$$r = \frac{k K_1 K_6 P_h P_m}{\left\{ K_1 K_6 P_m + \left(K_6^{-1} K_4^{-1} K_6^{3/2} + K_4^{-1} P_h + K_6^{-1/2} P_h^{1/2} \right) K_3^{-1} P_{co} + K_6^{-1/2} P_h^{1/2} + P_h \right\}^2} \quad (9)$$

反応初期では近似的に $P_{co} \approx 0$ とみなせるから、(9)式から、反応初期速度 (r_0) は、次のようになる。

$$r_0 = \frac{k K_1 K_6 P_h P_m}{\left(K_6 K_6 P_m + K_6^{-1/2} P_h^{1/2} + P_h \right)^2} \quad (10)$$

初速度は(10)式から、 P_h および P_m の函数となり、また、メタノール圧一定のとき、変数 P_h に関して、1つの極大値をもつことがわかる。

3.2.1でのべたように、分解反応の時間変化曲線の最大勾配、即ち反応速度の最大値を反応初速度と定義した。

したがって、この最大勾配を与える点での水素圧とメタノール圧との関係は、(10)式において、次の条件から(11)式がえられる。

$$\left(\frac{\partial r_0}{\partial P_h} \right)_{P_m} = 0$$

$$P_h = K_1 K_6 P_m \quad (11)$$

(10)式に(11)式を代入すると、最終的に、反応初速度として(12)式がえられる。

$$r_0 = \frac{k K_1 P_m}{\left(1 + 2 \sqrt{K_1 P_m} \right)^2} \quad (12)$$

(12)式を書きかえると

$$1/\sqrt{r_0} = 1/\sqrt{kK_1P_m} + 2/\sqrt{k} \quad (13)$$

となる。

したがって、 $1/\sqrt{r_0}$ は $1/\sqrt{P_m}$ に比例する。図 3.3 に示されるように、この関係は満足される。

(12) 式において、 kK_1 および $2\sqrt{K_1}$ をそれぞれ、 a および b で置きかえると、(A) 式が導かれる。

次に、(9) 式において P_H を 0 とおけば、 $r = 0$ となり、これから反応には誘導期間が存在することが説明される。

また、(9) 式から、一酸化炭素は反応の阻害物質として作用することが推定されるが、図 3.5 において、この事実が確かめられた。

一方、式中の k の温度依存性から、真の活性化エネルギーが、図 3.4 から、 20.3 Kcal/mol としてえられる。

したがって、 a の温度依存性からえられた、みかけの活性化エネルギー (18.3 Kcal/mol) との差 2.0 Kcal/mol が反応中の反応に有効なメタノールの吸着の吸着熱となる。

なお、本反応の活性点の性質については第 7 章で明らかにされる。

第四章 銅線表面におけるメタノール分解反応⁶⁹⁾

緒論でのべたように、Frolichら¹⁾はCuO—ZnO系触媒によるメタノール分解反応の研究において、銅触媒量の割合が増すと、ホルムアルデヒドおよびギ酸メチルの生成が促進されることを認めた。

前章のニッケル線触媒の場合には、ホルムアルデヒドおよびギ酸メチル共に気相には見出されず、銅の場合とその撰択性はかなり異なるものと考えられた。

本章では、周期律表において、I_B族に属し、d帯に空孔の存在しない銅触媒上でのメタノールの分解反応機構を明らかにするためにメタノール、重メタノール、反応中間体とみられたホルムアルデヒドおよびギ酸メチル等の脱水素分解反応の速度論的研究、およびメタノール、ホルムアルデヒドと重水素との交換反応を、新しく開発した圧力計を用いて試みた結果についてのべる。

4.1 実 験

触媒用銅線（東京ワイヤーK.K製）は、径0.15 mm、長さ6 mのもので、これをコイル状にして用いた。

分光分析の結果、純度は99.9%であった。

前処理として、500℃、100 mmHgの空气中で1時間酸化後、350℃、70 mmHgの水素で3時間還元する操作を、一定活性になるまでくり返した。

重水素化メタノール（メタノール-d₁、C₁H₃OD）はラネーニッケル触媒によるメタノール—重水素交換反応を利用してつくり、赤外線吸収法により、分析した結果、その濃度は90%以上であった。

実験装置を図4.1に示した。

前章と同じく静的方法を用いたが、圧測定には、圧変化を高周波

インダクタンスの変化に転換して、自動記録する方式のガラス製ブルドンゲージ⁷⁰⁾を用いた。

この圧力計の特性は、圧 0 ~ 40mmHg の範囲で、出力 (mV) と圧とはよい直線関係を示し、0 点ドリフトは 40 mmHg における出力電圧の 0.1 %/hr、応答限界は 1 気圧下で 0.6 秒、 1×10^{-3} mmHg で 4 秒であった。

したがって、比較的速い反応の追跡、特に、反応初速度の測定を正確に行うことができる。最小検出圧は 1×10^{-2} mmHg であった。

この圧力計の使用例として、ニッケルおよび銅線触^媒上のホルムアルデヒド反応を図 4.2 に示した。

分析は、質量分析、または赤外線吸収法によった。

4.2 結 果

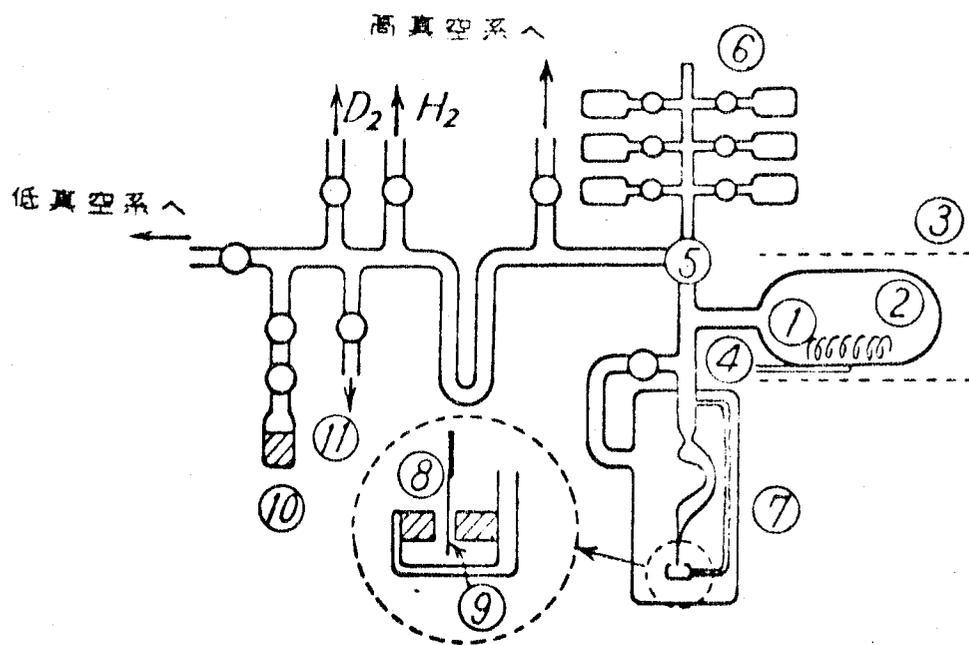
4.2.1 メタノールの脱水素およびメタノールと重水素との交換反応

反応温度 280 °C、メタノール初圧 21.9 mmHg におけるメタノール分解反応の時間変化を図 4.3 に示した。

分解生成物は、ニッケル線の場合と異り、反応初期にホルムアルデヒド、中期にギ酸メチルの極大があり、ギ酸メチルの減少とともに、一酸化炭素が増加する。

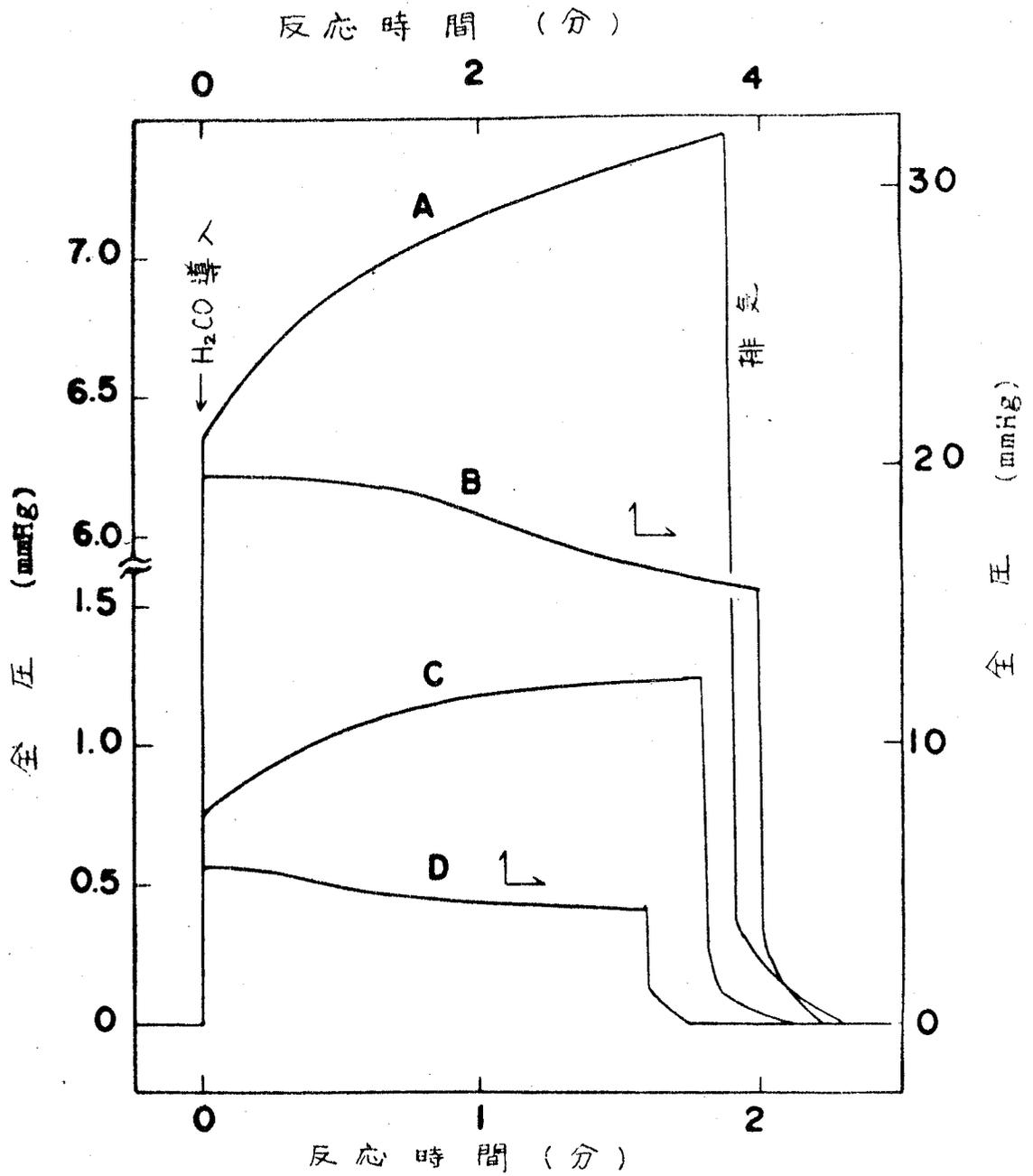
図 4.3 および以下にのべる結果から、メタノールの銅線触媒上での分解反応は、ホルムアルデヒドからギ酸メチルをへて、水素と一酸化炭素に至る逐次反応と推定された。それゆえ、メタノールの分解開始時の全圧変化の勾配を、メタノールからホルムアルデヒドへの脱水素反応の初速度とした。

このようにして求めたメタノール初圧 (P) と初速度 (r_0) との関係を図 4.4 に示した。



1. 銅線(触媒) 2. 反応管 3. 電気炉
4. 熱電対 5. 三方コック 6. サンプリング管
7. 高周波インダクタンス^型マノメーター 8. フェライトコア
9. アルミニウム箔 10. 試料 11. ガラス製フルドンゲージ

図 4.1 実験装置

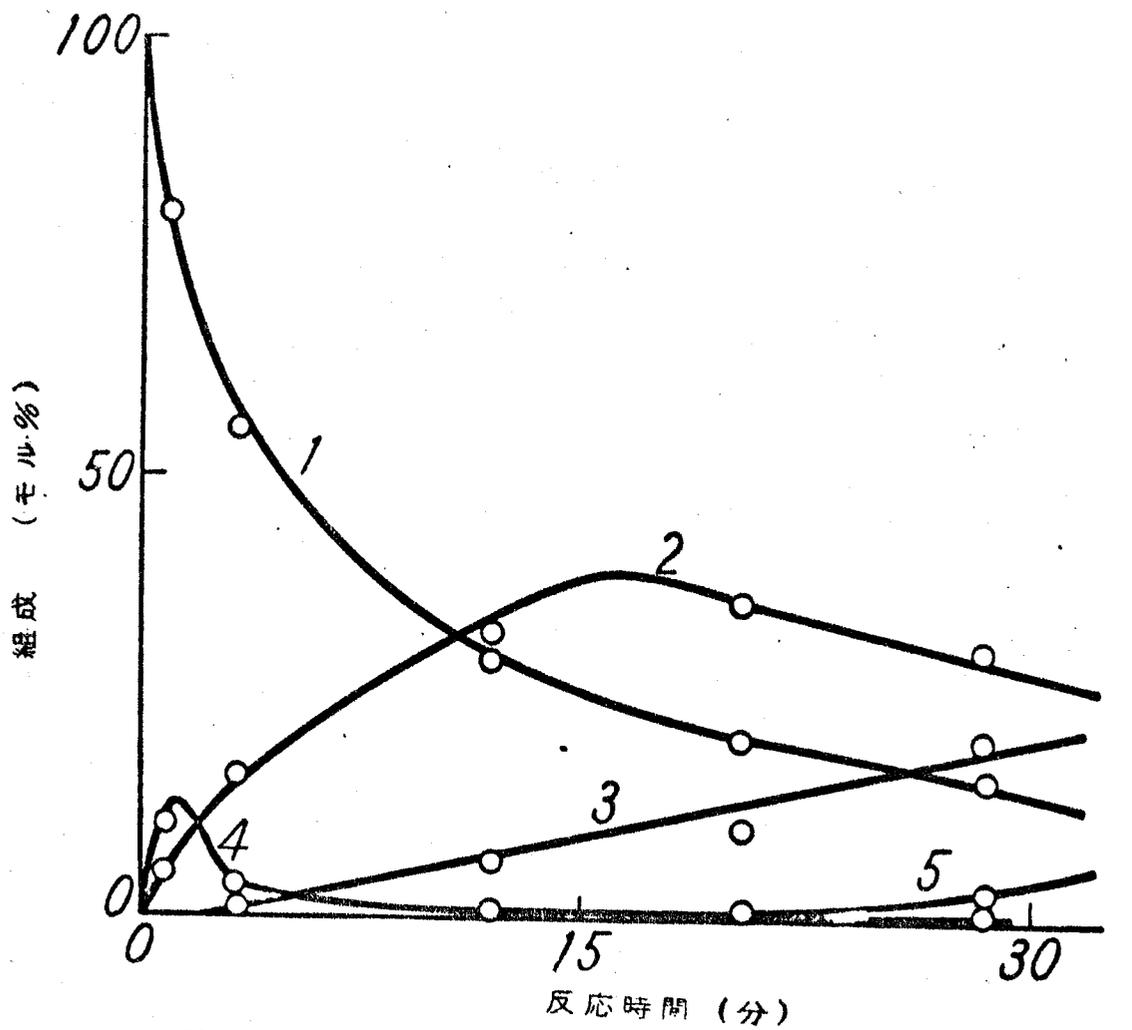


- A. ニッケル上 161°C, B. 銅上 163°C
 C. ニッケル上 180°C, D. 銅上 180°C.

図 4. 2 高周波インダクタンス型マンメーターによる

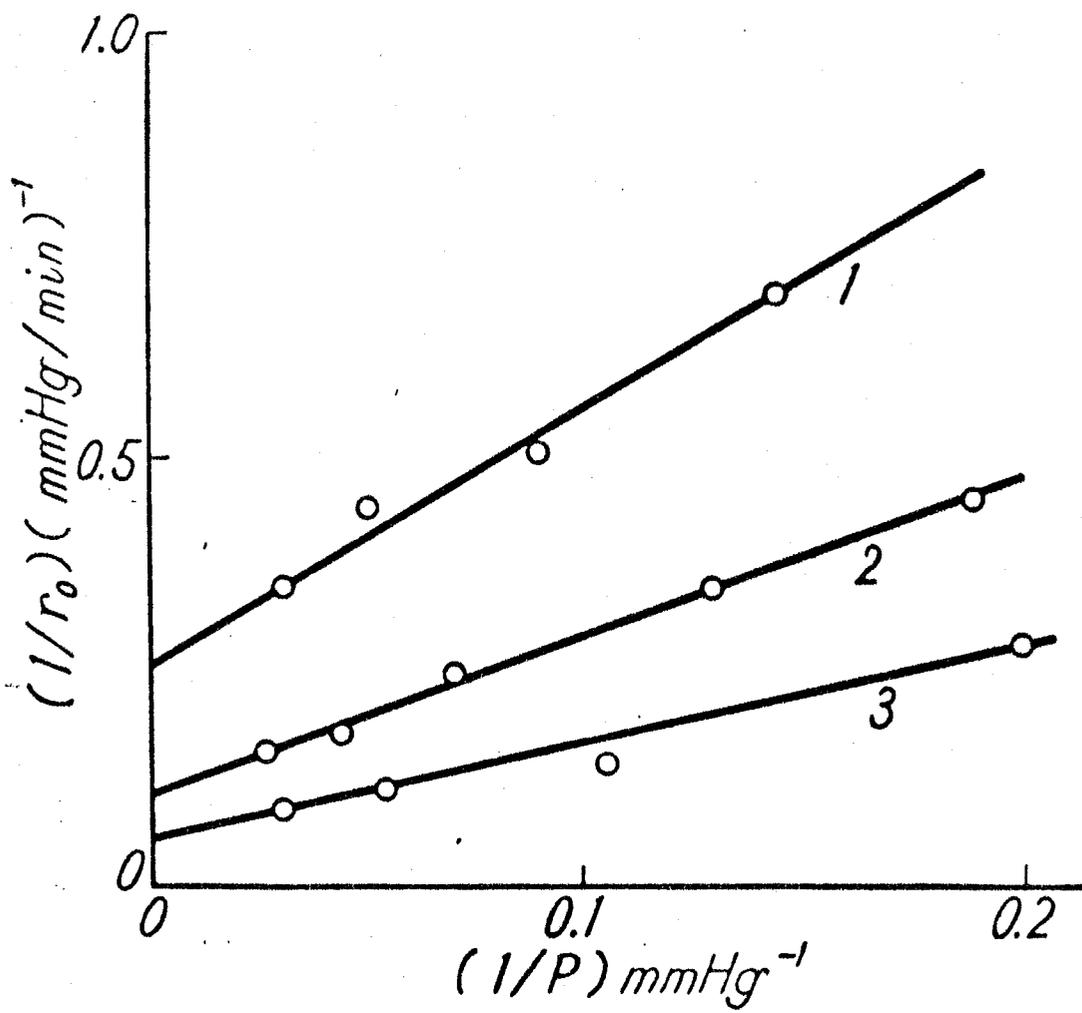
全圧の時間変化の測定

(ニッケルおよび銅表面でのホルムアルデヒドの反応)



1: CH₃OH 2: HCOOCH₃ 3: CO 4: H₂CO 5: CO₂

図 4.3. メタノール分解における気相物質の組成の時間変化
 反応温度 280°C, 反応初圧 21.9 mmHg



1: 250°C 2: 280°C 3: 310°C

図 4.4 メタノール分解反応における $(1/r_0) - (1/P)$ の直線関係

$1/r_0 - 1/P$ の直線性から、 r_0 は次式で示される。

$$r_0 = \frac{kKP}{1 + KP} \quad (4.1)$$

k および K は、ともに定数であるが、(4.1) 式は、前章でのニッケル線上のホルムアルデヒドの分解速度式(B)と全く同じ形式を示している。

したがって、また 3.2.4 と同じ理由から、 k および K は、それぞれメタノールの脱水素反応の速度定数および反応中のメタノールの吸着平衡定数とみなされる。

k および K の温度変化を図 4.5 に示した。

これから、真の活性化エネルギーおよび反応中の吸着熱は、それぞれ 14.6 Kcal/mol および 4.6 Kcal/mol となる。したがって、みかけの活性化エネルギーは 10 Kcal/mol となる。

この値は、Brihta ら⁷¹⁾ のアルミナ担体付銅触媒上のメタノール分解反応(但し、生成物は水素および一酸化炭素)の活性化エネルギー 14 Kcal/mol とほぼ一致する。

また、4.1 の速度式から、メタノールよりホルムアルデヒドへの脱水素反応は、表面反応律速で、かつ、単分子分解反応と考えられる。

これらの値から、(4.1) は、一般的に次式で与えられる。

$$r_0 = \frac{5.5 \times 10^{+19} e^{-10,000/RT} P}{(1 + 1 \times 10^{-3} e^{4,600 \text{ cal}/RT} P)} \cdot \frac{1}{g} \quad (4.1)'$$

molecules · cm⁻² · sec⁻¹

さらに、メタノールの銅線触媒上での吸着状態を知るために、ニッケル線の場合と同様な方法で、メタノールと重水素との交換反応

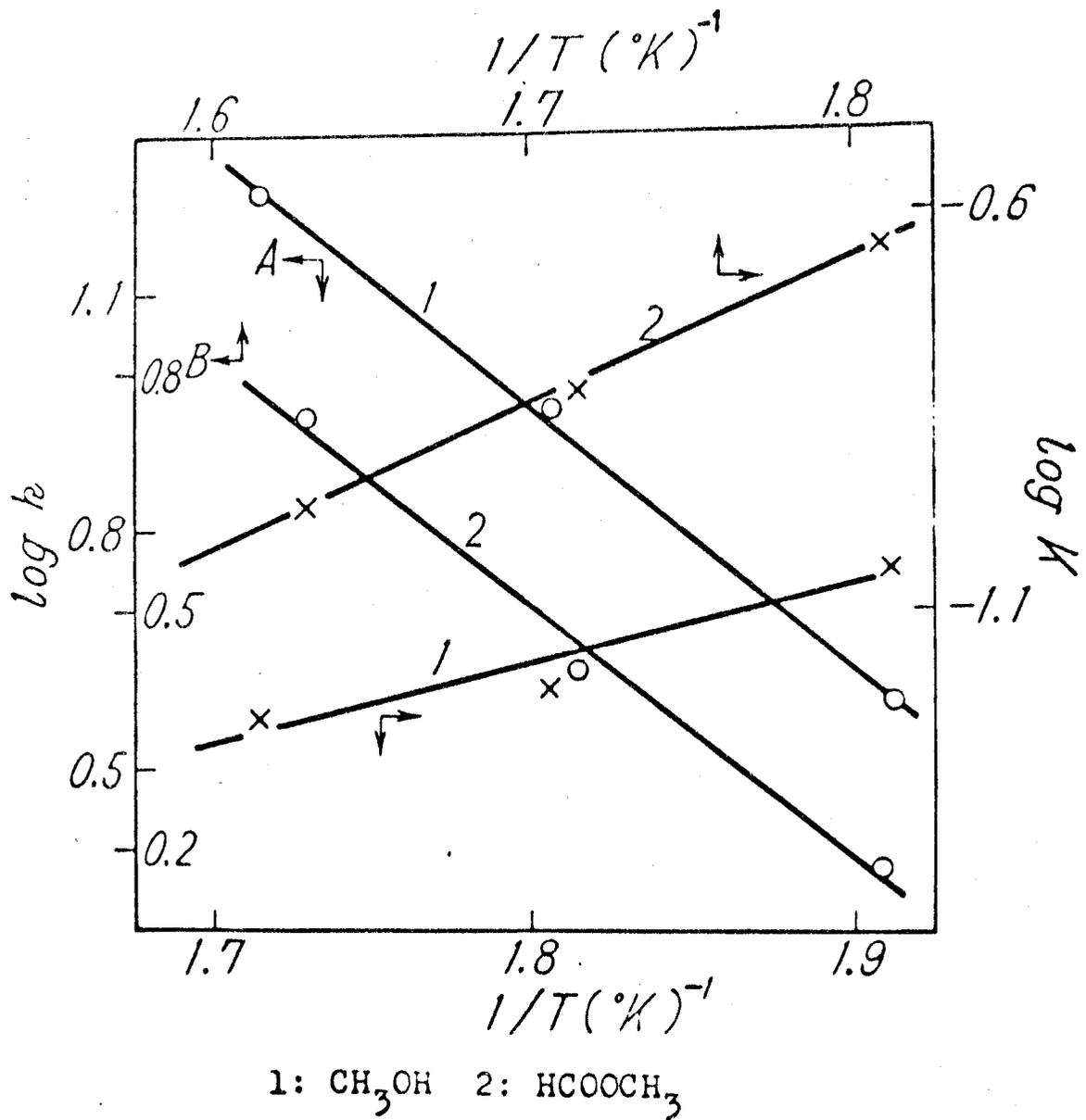


図 4.5 メタノールおよびギ酸メチルの脱水素反応における速度定数 (k) および吸着平衡定数 (K) の温度変化

を行つた。

しかし、この場合は、分解反応中においても、ほとんど交換活性を示さなかつた。

したがつて、銅線触媒上では、メタノールは、非解離、または、それに近い吸着状態をへて、脱水素されるものと考えられる。

4.2.2 メタノール-d₁ (CH₃ OD) の分解反応

メタノールからギ酸メチルへの反応機構を知るために、CH₃ ODを用いて、4.2.1と同様な条件で実験を行つた。

即ち、メタノールの脱水素反応が単分子的表面反応とみなされるため、もし、生成するギ酸メチル中に、重水素化物が含まれず、また発生する水素がHDのみであれば、メタノールは、その酸素原子と結合した水素原子がメチル基のそれと反応して、分子内脱水素を起し、さらに、生成したホルムアルデヒドは分子的（非解離的）に2量化して、ギ酸メチルを生成するはずである。

実際には、生成したギ酸メチルとHDまたはD₂との交換反応を生ずるため、時間0に外挿する必要がある。

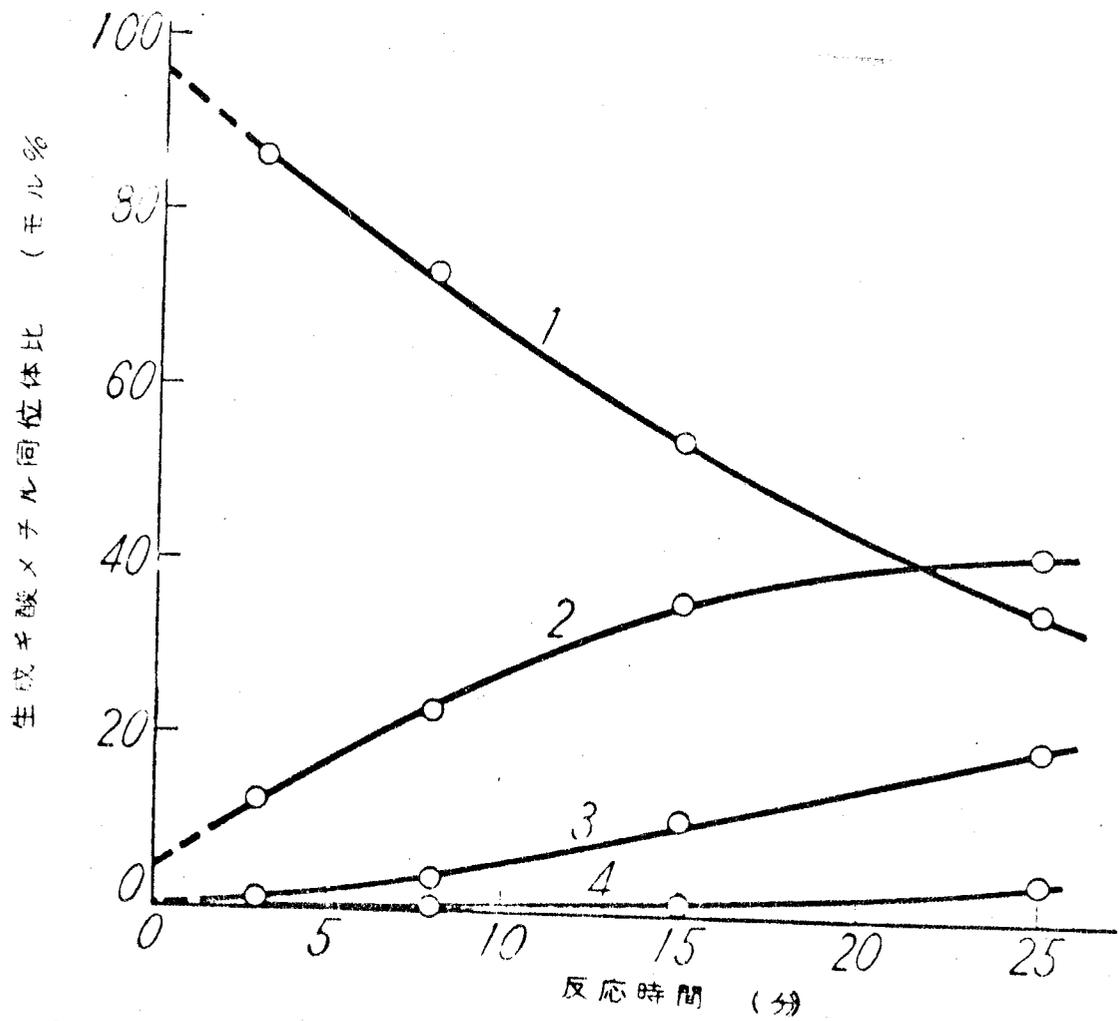
図4.6に、この時間変化を示した。

時間0においては、生成するギ酸メチル中に、重水素化物はほとんどなく、水素もHDのみが生成した。

以上の結果、反応は、上の機構により進行するものと考えられる。

4.2.3 ホルムアルデヒドの反応

銅線触媒でのホルムアルデヒドの反応には、1～3分の誘導期間（温度上昇とともに減少する）があり、生成物は、ギ酸メチルのみ（高温では4.2.4でのべたようにギ酸メチルの分解により一酸化炭素と水素が、一部生成する）で、ニツケルの場合と著しい反応の撰



1: $C_2O_2H_4$ 2: $C_2O_2H_2D_2$ 3: $C_2O_2H_2D_2$ 4: $C_2O_2HD_3$

図 4.6 CH_3OD の反応により生成するギ酸メチル同位体のモル比の時間変化

択性の相違が認められる。

反応初速度 (r_0) は図 4.7 の $1/\sqrt{r_0} - 1/P$ の直線関係より次式で表わされる。

$$r_0 = \frac{k \cdot (KP)^2}{(1 + KP)^2} \quad (4.2)$$

したがって、表面に吸着した 2 分子のホルムアルデヒドが 2 量化する過程が律速と考えられる。

真の活性化エネルギーは 20.6 Kcal/mol でニッケルの場合より大きく、吸着熱は、ニッケル同様ほとんど 0 であった。

(4.2) 式は、したがって、次式のようになる。

$$r_0 = \frac{8 \times 10^{+26} e^{-20,600 \text{ cal}/RT} (0.05P)^2}{(1 + 0.05P)^2} \cdot \frac{1}{g} \quad (4.2)'$$

molecules \cdot cm⁻² \cdot sec⁻¹

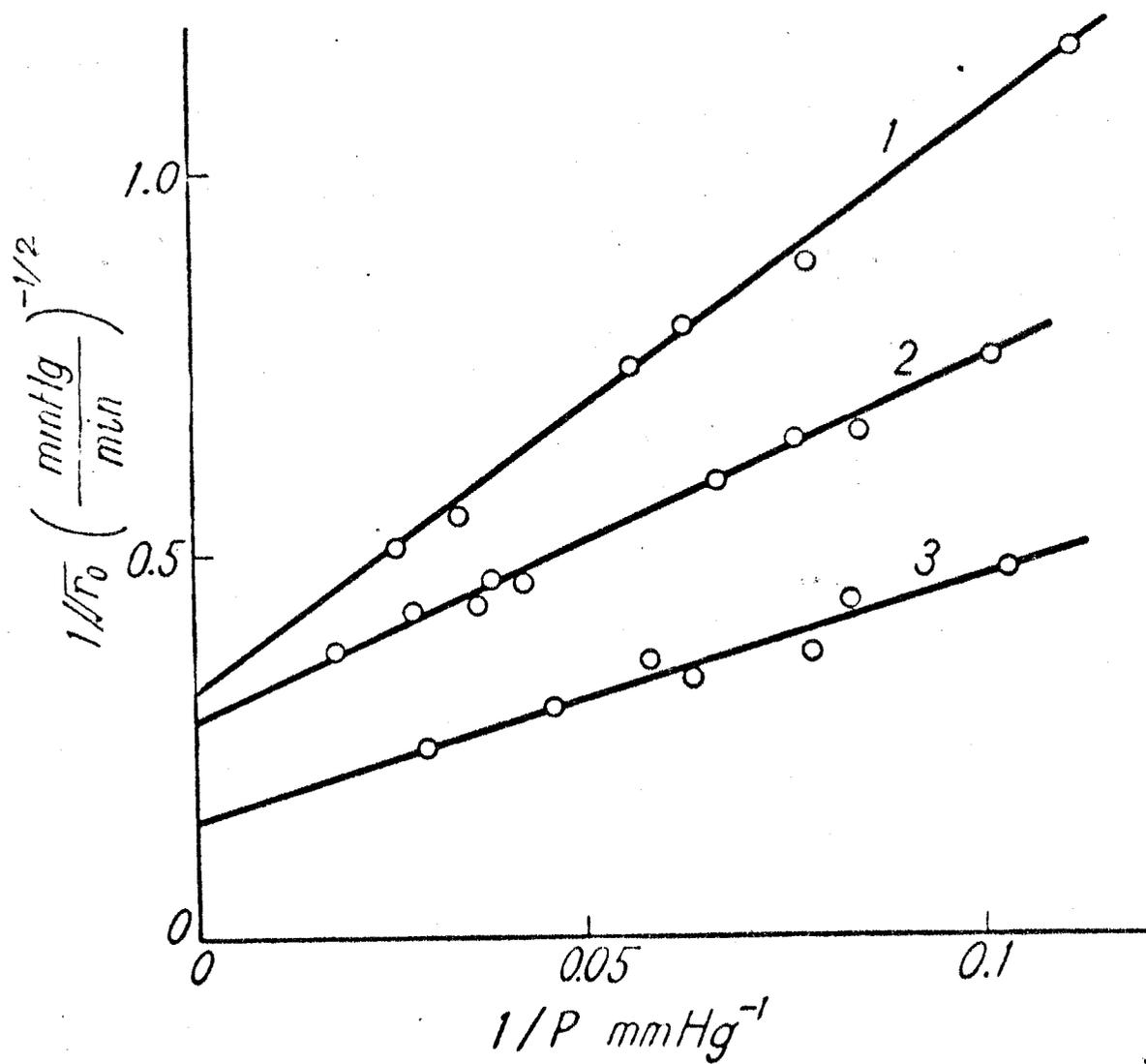
なお、ホルムアルデヒドの反応機構については、4.3 で考慮する。

4.2.4 ギ酸メチルの分解およびギ酸メチルと重水素との交換反応

ギ酸メチルの分解生成物は、水素および一酸化炭素で、高温では 1~2% の炭酸ガスおよび水蒸気が生成する。これは、気相熱分解反応または、シリカによる接触反応⁷²⁾でのメタノールを中間体とする反応とは、異つている。

反応初速度は、(4.1)と同様次式で表わされた。

$$r_0 = \frac{kKP}{1 + KP} \quad (4.3)$$



1: 150°C 2: 163°C 3: 180°C

図 4.7 ホルムアルデヒド反応における

(1/√r₀) - (1/P) の直線関係

また、 k および K の温度依存性 (図 4.5) から、活性化エネルギーおよび反応中の吸着熱は、それぞれ 15.1 および 8 kcal/mol であつた。

したがつて、速度式は、

$$r_0 = \frac{1.5 \times 10^{+17} e^{-7,100 \text{ cal/RT}} \cdot P}{1 + 1.5 \times 10^{-4} e^{8,000 \text{ cal/RT}} \cdot P} \cdot \frac{1}{g} \quad (4.3)'$$

molecules \cdot $cm^{-2} \cdot sec^{-1}$

となる。

また、この反応の律速段階は、メタノールおよびホルムアルデヒドと同じく、表面反応と考えられる。

さらに、ギ酸メチルの吸着熱および吸着平衡定数はメタノールのそれらより大きいため、ギ酸メチルは、表面において、メタノールより強く吸着しているものと推定される。

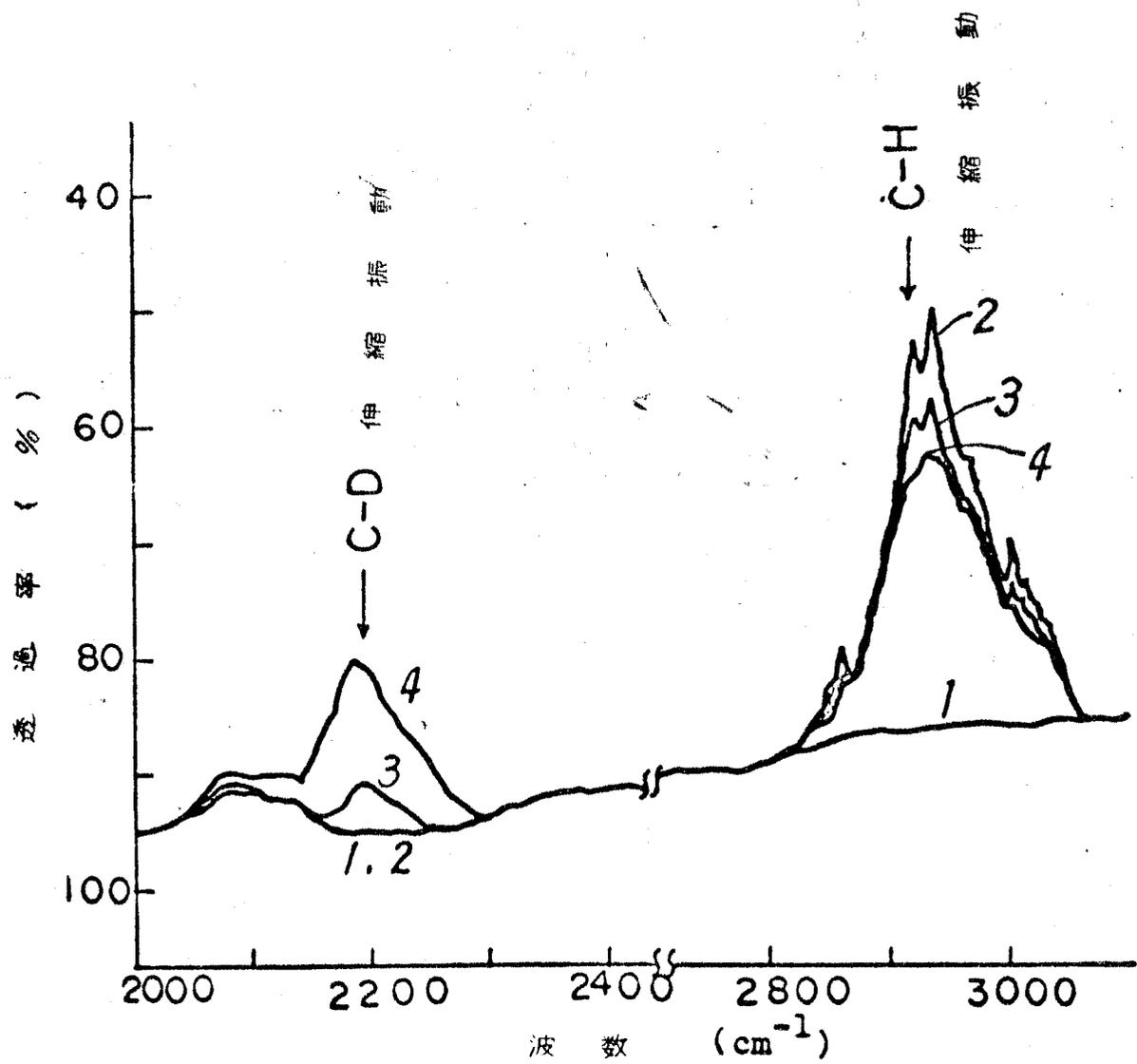
図 4.3 において、ホルムアルデヒド濃度が、初期に極大をもち、その定常濃度が著しく小さいのは、ホルムアルデヒドの 2 量化速度が極めて大きい他に、生成したギ酸メチルが強く吸着して表面を覆い、メタノールからホルムアルデヒドへの生成が妨げられるためと考えられる。

さらに、ギ酸メチルの吸着状態を知るために、ギ酸メチルと重水素との交換反応を、分解反応中および反応を生じないような低温で行つた。

赤外線吸収法による結果を図 4.8 に示した。

交換反応は 2050 ~ 2140 cm^{-1} に現われる C-D 伸縮振動による吸収帯により確認した。

また、ギ酸メチル分子のメチル基およびメチン基中のいずれの水素原子が、より交換しやすいかを知るため、質量分析法により、ギ



1. バックグラウンド
2. HCOCH_3
3. $\text{HCCCCH}_3 + \text{D}_2(1:1)$

分解の生じない条件 (温度 / 9.5°C , 接触時間 / 6 時間)

4. 分解反応中 (248°C , 16 分後)

図 4.8. キ酸メチルと重水素との交換反応の IR スペクトル

酸メチル同位体組成を調べた。

その結果を、図 4.9 に示した。

横軸に、交換した重水素原子数を、縦軸に、相当するギ酸メチル同位体濃度比を示した。(濃度比は、質量スペクトルの高さの比で同位体効果を無視した)

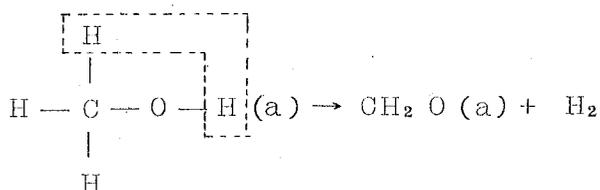
交換は、 DCOOCD_3 の最終生成物迄なめらかに進み、上にのべた区別は見出されなかつた。

この結論は、また、図 4.6 に示された同位体組成の時間変化の様子からも認められる。

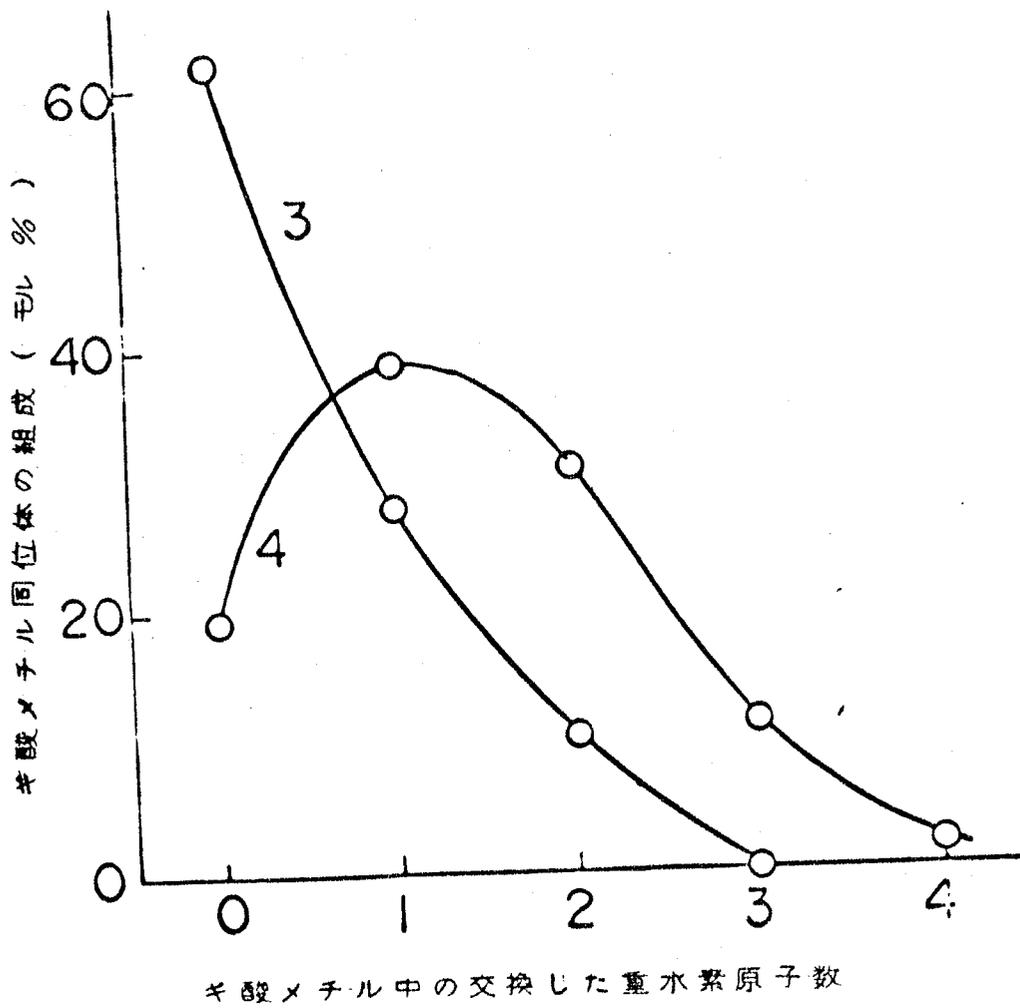
ギ酸メチルが重水素と容易に交換する結果は、ギ酸メチル中の水素原子と炭素原子の結合が、かなり loose な状態で、ギ酸メチルが表面に吸着しているものと考えられよう。

4.3 考 察

以上の結果に基づいて銅触媒上でのメタノール分解反応機構を考えれば、次のようになろう。



上の反応機構をニッケルに対するそれと比較したとき、まず、メタノールの吸着状態の相違が注目され、ニッケルでは $\text{CH}_3\text{O}(\text{a}) +$



4.9. 4.7 (3および4) と同一条件下でのギ酸メチル濃度比と交換した重水素原子数との関係

H(a) の解離型であるが、銅では非解離状態にあると考えられる。

Kemball ら⁶⁷⁾ は、蒸着膜を用いて、メタノールと重水素との交換反応の実験を行っているが、ニッケルでは室温付近で交換活性を示すが、銀では、200 °C の高温でも活性を示さないことを報告している。(銀についてはなされていない)

銀が銅と同じくメタノールの脱水素反応の触媒として有効であることを考えれば交換活性と脱水素反応とは密接な関係があり、銀触媒による脱水素反応も、銅と類似の反応機構に従うことが推定される。

しかしながら、メタノール分解反応の撰択性の最も重要な相異の原因となつているのは、中間体であるホルムアルデヒドの反応性であり、ニッケルでは、一酸化炭素と水素に分解し、銅では、逆に、2 量化してギ酸メチルを生成する。

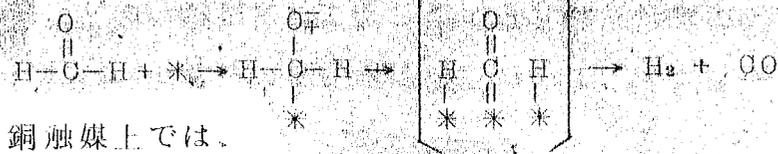
Culver ら⁷³⁾ および Bloyaert ら⁷⁴⁾ の表面電位の測定によれば、CO を吸着させた場合、ニッケルでは -1.20 ~ -1.35 V、銅では 0.28 ~ 0.35 V の変化を示し、また、一般に、VIII₃ 族と I_B 族金属では大きな差があることを認めている。

一方、Bischens ら⁷⁵⁾ の還元ニッケル上の一酸化炭素の吸着状態の分光学的研究によれば、一酸化炭素は、ニッケル表面とその炭素原子によつて吸着しており、ニッケル原子は、炭素原子との共有結合に要する軌道を与えるため、表面電位が下るのであろう。

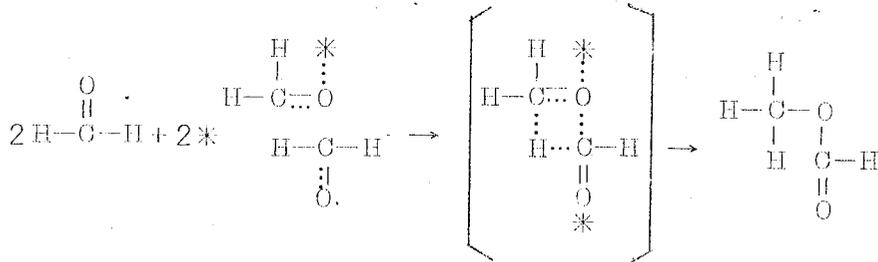
銅の場合には、同じく分光学的研究から、一酸化炭素は、その酸素原子を通して配位結合によつて吸着していると考えられる。⁷⁶⁾

以上のような一酸化炭素の化学吸着状態についての結果がホルムアルデヒドの吸着状態に適用できるものとし、また、4.2.2 および 4.2.3 の結果を考慮すると、ホルムアルデヒド反応の機構として次のごときものが考えられよう。

ニッケル表面では、



銅触媒上では、



ここで、*は吸着点を表し、また点線は配位結合のような弱い結合を意味する。

次に、本章までにえられた諸結果に基づいて若干の考察を加える。

これまでえられた反応速度式は、いずれも、Langmuir（または Langmuir - Hinshelwood）理論にもとづいて表わすことができた。

このことから、まず、反応に有効な表面の吸着点は十分均一であると考えられる。

しかし、2.1でのべた水素の吸着実験において、吸着水素原子の占める割合が全表面の20%にすぎないこと、および2.2においてメタノールの吸着状態が複数存在すると考えられることなどから、上のべた均一な表面は、恐らく、触媒全表面の一部であろう。

いかえれば、触媒表面は、いくつかの作用の異なるグループからなるが、一つのグループ自身は、その中で均一なものと考えられる。

Bischensら⁷⁷⁾は、パラジウム触媒上に吸着した一酸化炭素を赤外線吸収法により観測した結果、C—O伸縮振動による吸収ピークの数、吸着率の増加とともにますことを認め、上と同様な結論をえている。

これらの事情については、後章でくわしく考察される。

第五章 銅表面上に吸着したメタノールおよびギ酸メチルの赤外線吸収スペクトル

第四章において、銅線触媒上でのメタノールおよびギ酸メチルの吸着状態を、主として、重水素との交換活性から考察したが、本章では、これらの結果を確かめ、さらに詳しい知見をうる目的で赤外線吸収法により行つた実験結果について述べる。

赤外線吸収法によるメタノールの吸着状態の研究は、すでに、Greenler⁷⁸⁾のアルミナおよびBlyholder⁷⁹⁾のニッケル—シリカ系についての報告があるが、銅触媒についての研究はいまだなされていない。

また、Blyholderらの研究は、メタノールを吸着させた後、気相メタノールを排気し、残っている不可逆吸着についてであるが、本研究では、気相による吸収を相殺する装置を工夫し、気体の存在する条件下で、メタノールおよびギ酸メチルの吸着状態を観測した。

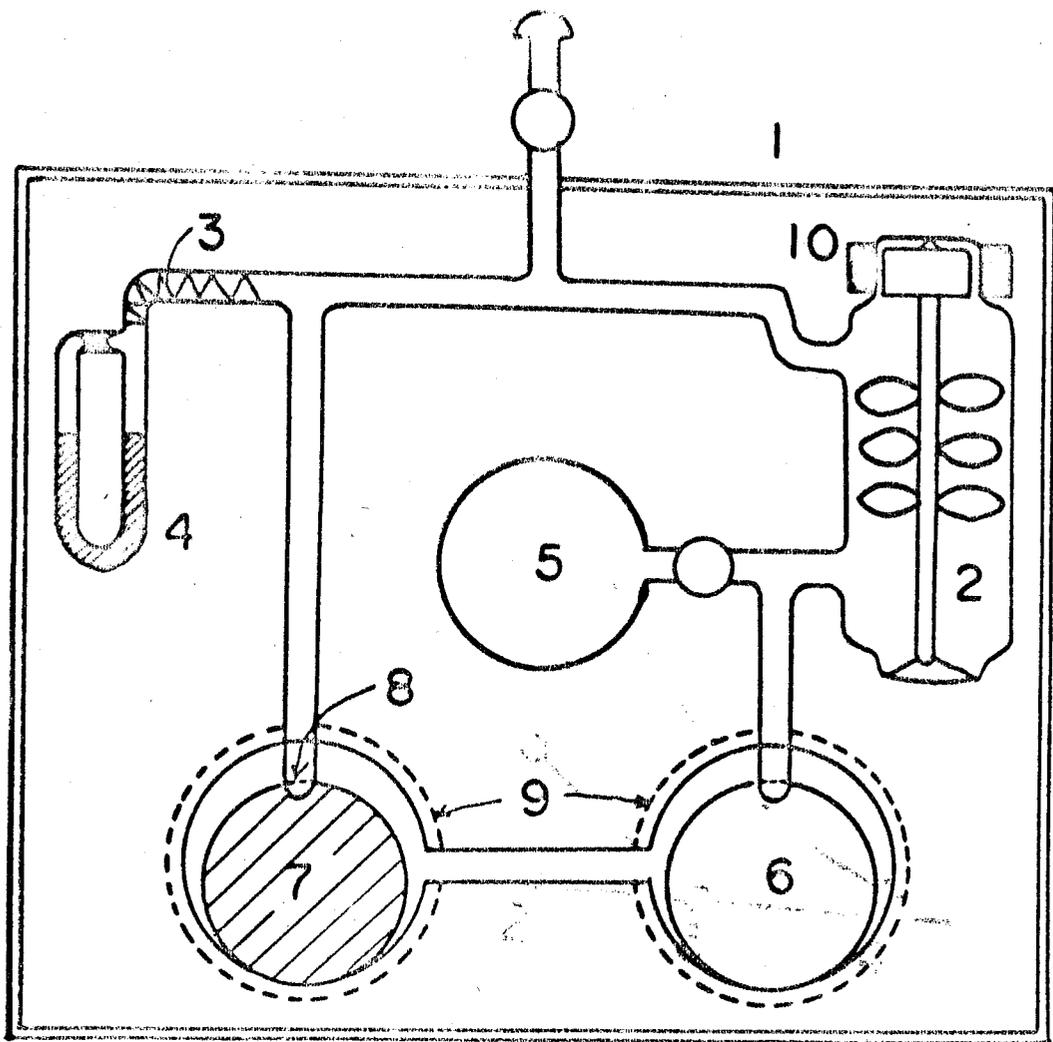
なお、ギ酸の吸着については、広田ら^{80~82)}の詳しい報告があるが、ギ酸メチルについてはいまだ報告がない。

5.1 実 験

装置の概略を図5.1に示した。

アルミニウム製の中に、長さ11 cm、内径4 cmの同一規格の測定用セルおよび補償用セルを固定し、さらに、試料用気体および水銀マンノメーターを組み込み、これを赤外線分光器(perkin Elmer-125)の光路内に設置して測定した。

なお、マンノメーターの上部に金箔を重ねておき、水銀蒸気による触媒の被毒をさけた。



1. アルミ製ケース 2. 循環ポンプ 3. 金箔
 4. マノメータ 5. 試料側セル 5. 試料ガス 6. 補償側セル
 7. 試料側セル 8. 温度計 9. ヒーター 10. 誘導モーター

図. 5. 1 実験装置

また、残存気体の吸収による影響を相殺するために、補償用セル内にも、測定用セル内の岩塩板と同一のものをおき、セル窓は岩塩板をグリプタールでとりつけた。

温度測定は、セル中央のくぼみに温度計を挿入し行つた。この点での温度計の指示はセル内部の温度より若干低いが、この差はあらかじめ、校正曲線により校正した。

触媒は商品名 P110 のアルミナ（表面積約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を担体とし、これに、10wt.% 銅になるようにギ酸銅（分光分析の結果、純度 99.9%）を分散させ、これを岩塩板に付着させ、測定用セル中に設置した。

次に、セル外部から、リボンヒーターにより真空中 200°C でギ酸銅を分解したのち同一温度で、約 80 mmHg の水素で 15 時間還元して用いた。

セルの加熱の際は、セル窓の周囲はゴム管を巻いて水冷した。

測定波数域は $2000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ で、吸着および測定温度は、すべて、 36°C で行つた。

なお、装置内の循環ポンプ（誘導モーターにより駆動）は、吸着と同時に反応が生じた場合に装置内の気体の組成を均一にするために設けたものであるが、 36°C の吸着条件下では反応の進行は認められなかつた。

5.2 結 果

5.2.1 アルミナに対するメタノールおよびギ酸メチルの吸着

担体に用いたアルミナに対するメタノールおよびギ酸メチルの吸着状態を調べるために、 36°C 、平衡圧 5 mmHg で気体を吸着させた場合の吸収スペクトルを、それぞれ図 5.2 および 5.3 に示した。

メタノールでは、 $1060 \sim 1160\text{ cm}^{-1}$ および 1030 cm^{-1} の 2 つの吸収帯が観測され、前者は、気相反応系を排気しても消失しないが、後者は排気により消失した。

ギ酸メチルでは、 1708 、 1650 、 1300 および 1210 cm^{-1} 付近に吸収帯が観測され、このうち、 1708 および 1210 cm^{-1} の吸収帯は、排気により消失した。

5.2.2 アルミナ付銅触媒に対するギ酸メチルの吸着

銅触媒上でのメタノール分解反応の生成物であるギ酸メチルについて、5.2.1 と同様な条件で吸着させた場合のスペクトルの結果を図 5.4 に示した。

1710 、 1650 、 1610 、 1310 および 1210 cm^{-1} 付近に吸収帯が観測され、このうち 1710 および 1210 cm^{-1} の吸収帯は排気により消失した。

5.2.3 アルミナ付銅触媒に対するメタノールの吸着

5.2.1 と同一条件下でのアルミナ付銅触媒上にメタノールを吸着させた場合の吸収スペクトルの吸着時間による変化を図 5 に示した。

吸着直後では、 1740 、 1600 、 1360 、 1310 、 1210 、 1100 および 1030 cm^{-1} 付近に吸収帯が観測された。

30 分後では、このうち、 1740 、 1360 および 1210 cm^{-1} の吸収帯は消失した。他の吸収帯は、時間とともに、わずかながら増

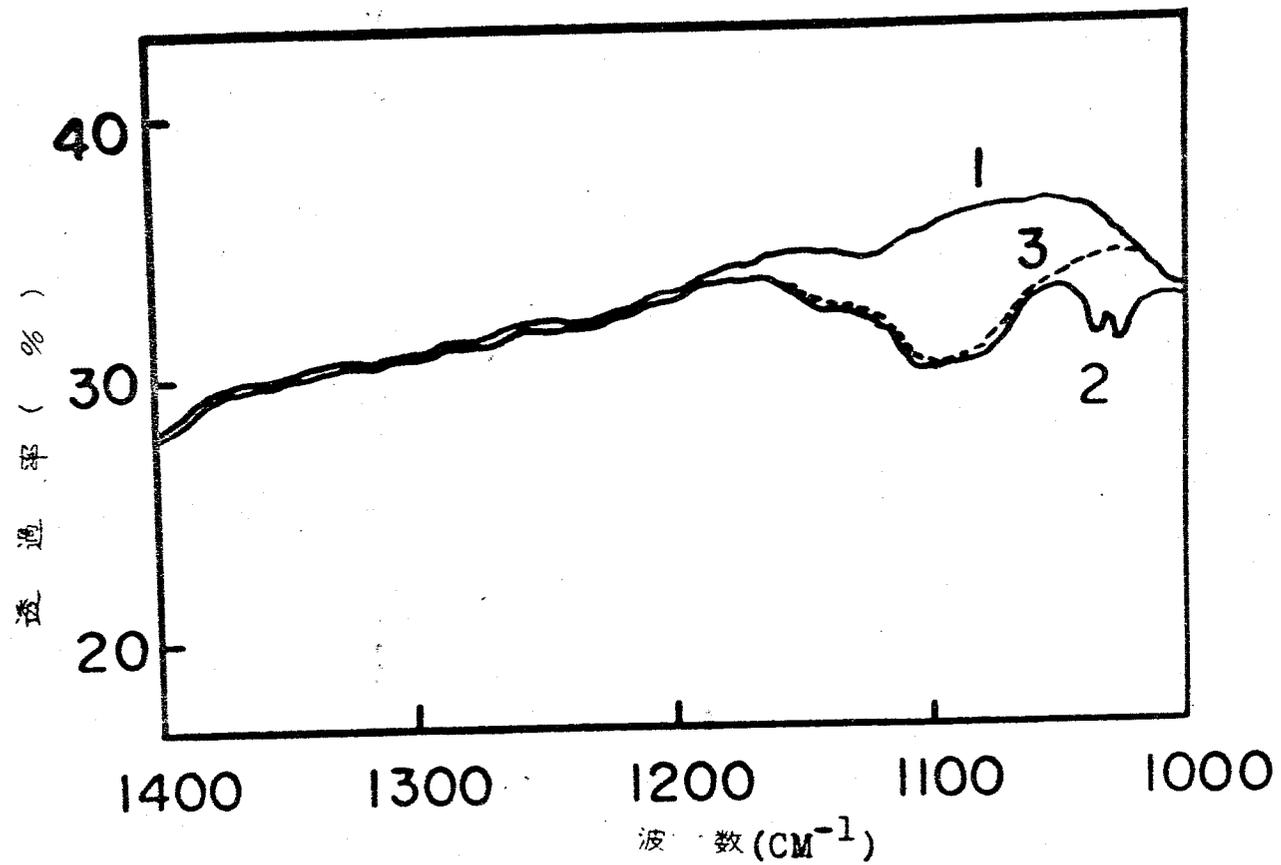


図5. 2 アルミナに吸着したメタノールの
赤外線吸収スペクトル

1. バックグラウンド 2. 36 °Cでメタノール吸着後のスペクトル

3. 気相メタノール排気後のスペクトル

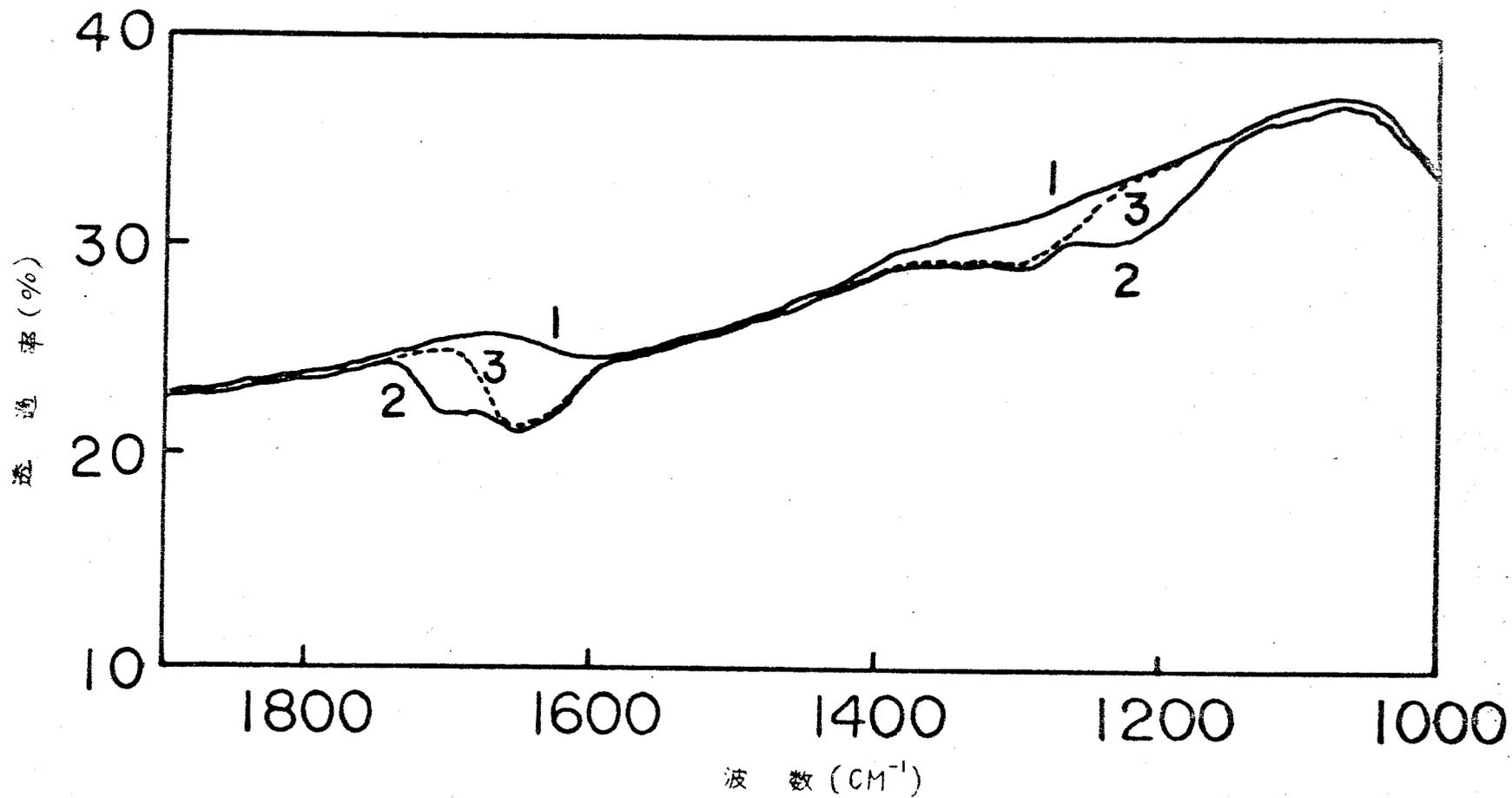


図 5. 3 アルミナに吸着したギ酸メチルの赤外線吸収スペクトル
1. バックグラウンド 2. 36°Cでギ酸メチルを吸着後のスペクトル
3. 気相ギ酸メチルを排気後のスペクトル

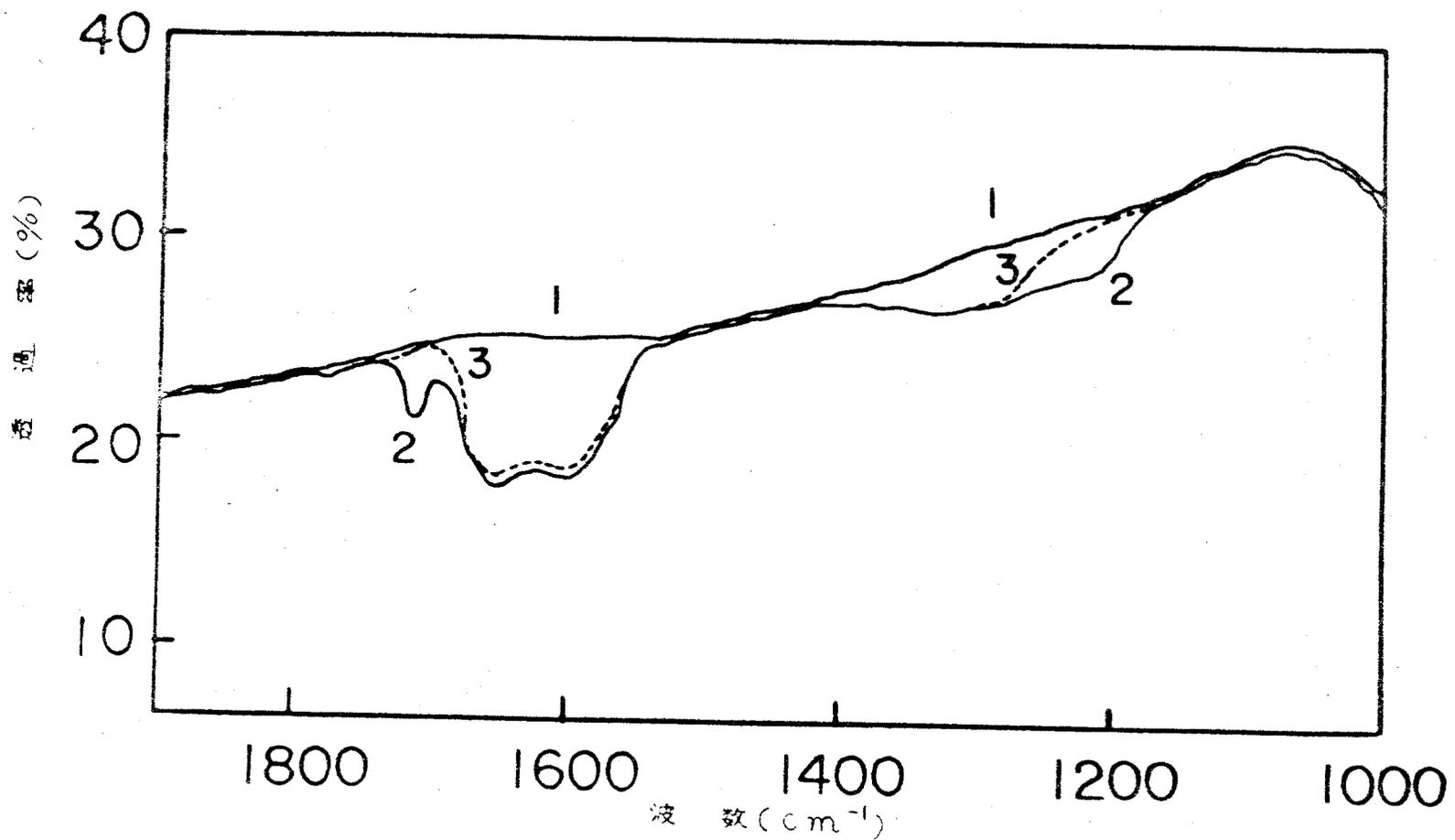


図 5. 4 アルミナ付調土に吸着したギ酸メチルの赤外線吸収スペクトル

1. バックグラウンド 2. 36 °Cでギ酸メチルを吸着後のスペクトル

3. 気相ギ酸メチルを排気後のスペクトル

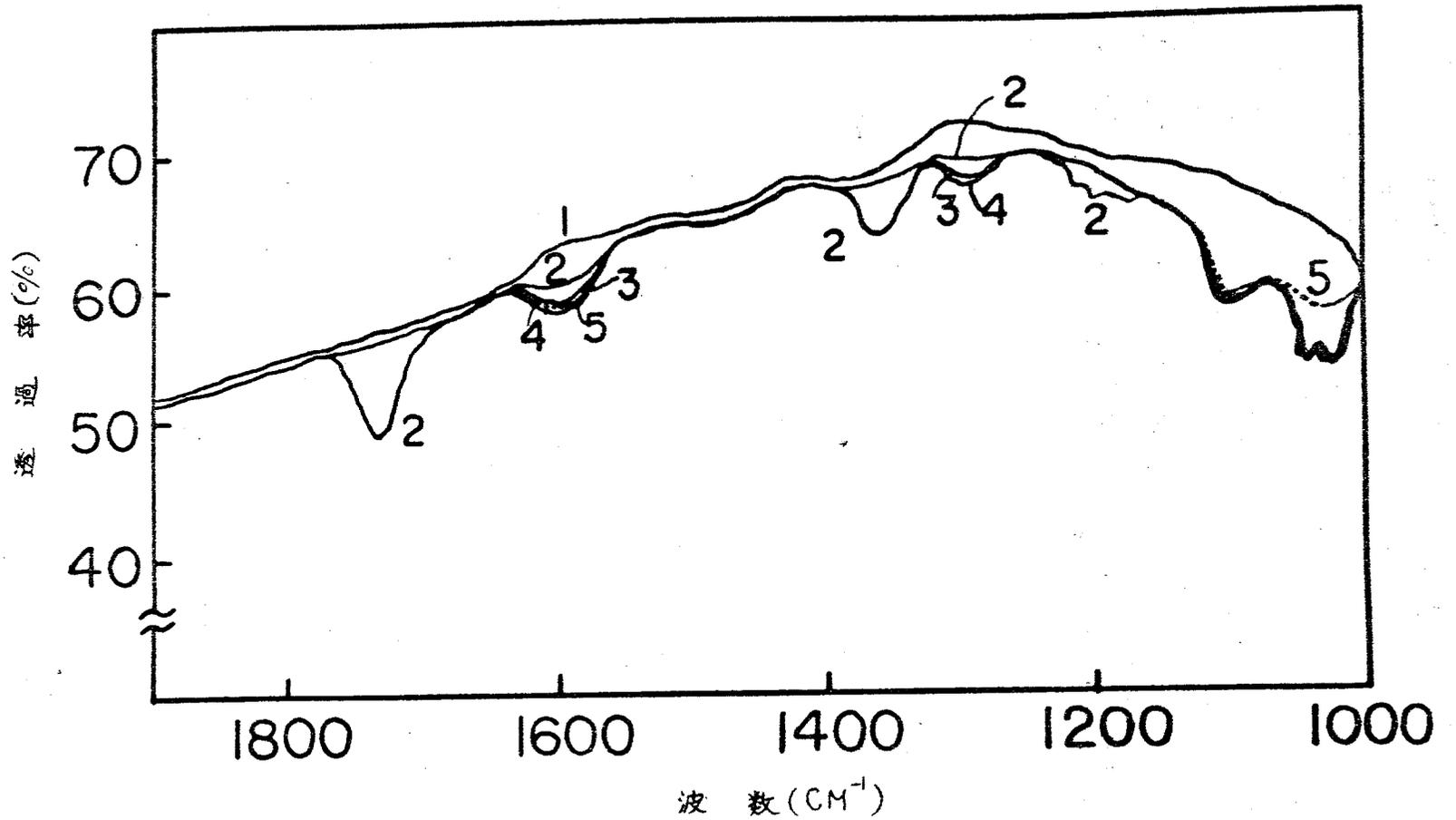


図 5.. 5 アルミナ付銅上に吸着したメタノールの赤外線吸収スペクトル

- 1. バックグラウンド
- 2. 36°Cでメタノールを導入直後のスペクトル
- 3. 30分後のスペクトル
- 4. 15時間後のスペクトル
- 5. 気相メタノール排気後のスペクトル

加した。

40時間後、気相メタノールを排気すると、1100および1030 cm^{-1} の吸収帯の一部が消失した。

この間、圧変化は認められず、また、気相中に、ギ酸メチルおよび一酸化炭素などの生成物も見出されなかつた。

なお、吸着後短時間で消失する1740、1360および1210 cm^{-1} の吸収帯は全く認められない場合、あるいは1740 cm^{-1} のみが観測される場合などがあり、再現性に乏しい。

5.3 考 察

5.3.1 メタノールの吸着状態

図5.2および5.3に観測された、排気により消失する1030 cm^{-1} 附近の吸収帯は、液体メタノールのC—O伸縮振動による吸収帯とほぼ一致するところから、アルミナまたは銅上に物理吸着したメタノールによるものと考えられる。

1100 cm^{-1} の排気により消失しない不可逆吸着物による吸収帯は、アルミニウムメトキシド、 $(CH_3O)_3Al$ のC—O伸縮振動による吸収帯⁷⁸⁾との一致から、 CH_3O-Al に帰属されよう。

これらについては、Greeler⁷⁸⁾も全く同様な結果をえている。

5.2.3でのべた1030 cm^{-1} 付近の、排気により消失しない吸収帯は、担体のアルミナのみでは観測されないため、銅上に不可逆的に吸着したメタノールによるもので、その場合、 CH_3O-Cu のごとく解離吸着状態あるいは、非解離状態のいずれかが考えられる。

前者の解離状態の場合では、上記アルミナ上の CH_3O-Al および以下でのべるギ酸の吸着の場合のように、その吸収帯の位置は、液体のそれと比較して、かなりシフトするはずであるが⁸⁵⁾、観測値

はほとんど変化していない。

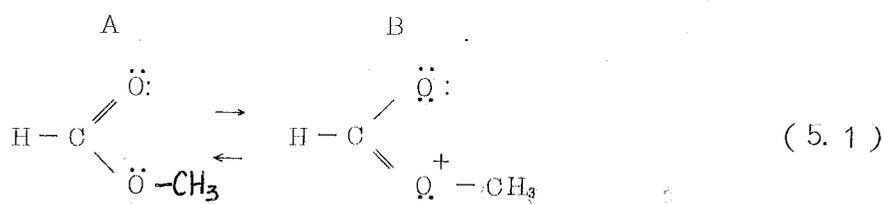
したがって、 1030 cm^{-1} の吸収帯は、非解離状態の吸着メタノールによるものとみなされる。

この推論は、前章でのべた銅上でのメタノール脱水素反応の速度論的ならびにメタノールと重水素との交換反応からえられたメタノールの吸着状態についての結論とよく一致する。

5.3.2 ギ酸メチルの吸着状態

5.2.2 および 5.2.3 において、排気により消失する 1708 および 1210 cm^{-1} 付近の吸収帯は物理吸着したギ酸メチルによるものでそれぞれ、 $\text{C}=\text{O}$ および $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動に帰属されると考えられるが、気体または液体のそれぞれの吸収帯は 1750 および 1185 cm^{-1} であり、観測された吸収帯は約 $30\sim 40\text{ cm}^{-1}$ 、前者では、低波数側に、後者では、高波数側にシフトしている。

通常のギ酸メチルについては、次のような A および B の共鳴構造が考えられている。 CH_3 基のため、構造 A と B は等価ではなく、それらの寄与は、約 A が 85% 、B が 15% となる⁸⁴⁾。



今、吸着ギ酸メチルが、アルミナ表面に、メトキシ基の酸素原子により吸着するとすれば⁸⁵⁾表面力の摂動効果により、B の寄与が増加する、すなわち、 $\text{C}=\text{O}$ 結合の二重結合性が減少し（力の定数が減少）、 $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動による吸収帯は、低波数側にシフトすると考えられる。

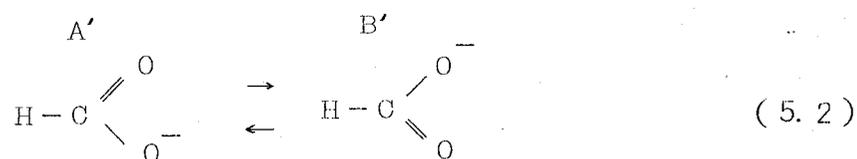
逆に、 $\text{C}-\text{O}$ は、二重結合性をさらに帯びて、結合性をまし（力

の定数が大になる)、高波数側にシフトするものと解釈される。

一方、 1650 および 1310 cm^{-1} の排気により消失しない不可逆吸着ギ酸メチルによる吸収を、物理吸着の場合と同様に、それぞれ、 $\text{C}=\text{O}$ および $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動によるものとすれば、この場合の波数位置の変化は、さらに著しく $80\sim 100\text{ cm}^{-1}$ それぞれ低波数側および高波数側にシフトし、構造Bの寄与が、より大きくなるとみられる。

(5.1)におけるメチル基を水素原子に置換したギ酸についてみれば明らかなように、構造Bの寄与が増大すれば、水素原子はプロトンとなつて解離し、ギ酸イオンを形成する。

ギ酸イオンは、次のように、'A' および 'B' の2つの等価の共鳴構造をとる⁸⁴⁾。



水溶液中のギ酸イオンの $\text{C}-\text{O}$ (または $\text{C}=\text{O}$)の逆対称および対称伸縮振動 (ν_4 および ν_2) はそれぞれ、 1585 および 1351 cm^{-1} 、 COO 面内変角振動 (ν_5) は 1385 cm^{-1} である。

また、本実験で用いたギ酸銅の観測値は、 $\nu_4=1600$ 、 $\nu_2=1350$ および $\nu_5=1360\text{ cm}^{-1}$ であつた。

上の吸着によりえられた値を、ギ酸銅のそれと比較した場合、それぞれ、 ν_4 については 50 cm^{-1} 高波数側に、 ν_2 または ν_5 については $40\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 低波数側にシフトしている。

これらの値および先の物理吸着の場合と同様な議論から、アルミナ上での不可逆吸着ギ酸メチルは、ギ酸メチルとギ酸イオンとの中間、あるいは、むしろ、若干ギ酸イオンに近い状態にあるとみられる。

さらに、 1600 cm^{-1} の吸収帯は、担体のアルミナのみでは観測されないため、銅上に吸着したギ酸メチルによるものと考えられる。

したがって、銅触媒上の場合には、ギ酸メチルは、ほとんどギ酸イオンの形で吸着しているとみなされるが、 $\nu_2 + \nu_5$ に相当する 1310 cm^{-1} の吸収帯は、なお、約 40 cm^{-1} 低波側にシフトしており、銅塩のギ酸イオンの状態とは若干異なるものと推定される。

一方、5.2.3のメタノールの吸着の場合に、 1600 cm^{-1} および 1310 cm^{-1} の吸収帯が観測されるが、これらの吸収帯が、上のギ酸メチルの銅上への吸着スペクトルと一致し、また、時間とともに徐々に、その強度が増加することなどから、 360°C の実験条件下においても、表面ではメタノール分解反応が、徐々に進行し、その結果生成したギ酸メチルが吸着したものと考えられる。

しかし、この測定中、圧変化および気相中に、ギ酸メチルは観測されない。

したがって、ホルムアルデヒドの2量化により生成したギ酸メチルは、低温では、気相に脱離せず、銅表面にかなり強く吸着して表面の吸着点を覆い、メタノールの脱水素を妨げ、そのため、低温では、ギ酸メチルの脱離が律速過程であろう。

これらの結果は、前章でえられたギ酸メチルの吸着熱および吸着平衡定数が、メタノールおよびホルムアルデヒドのそれらより大である等の速度論的研究の結果とよく一致する。

5.3.3 反応中間体、その他

5.2.3において、吸着直後にのみ観測された、 1740 、 1360 および 1210 cm^{-1} の吸収帯は 1740 cm^{-1} の吸収帯から、 >C=O のような2重結合をもつ化合物によるものと推測され、メタノール分解反応において、反応初期に見出されるホルムアルデヒドの可能性が、

考えられるが、この分子には 1310 および 1210 cm^{-1} の吸収帯は存在しない。

Hischens ら⁸⁶⁾ は、すでに、ニッケルによる一酸化炭素の酸化反応において、酸化過程の中間体構造、 $\text{Ni}\cdots\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ によると思われる 2193 cm^{-1} の吸収が、ある特定時間だけ観測されたことを報告しているが、上記吸着直後に見出される吸収帯についても、反応の中間体の可能性が充分考えられる。

しかし、現在のところ、これらの吸収帯の帰属は明らかでない。

以上の結果および考察から、銅触媒上での吸着メタノールおよびギ酸メチルが、それぞれ、非触離状態およびギ酸イオンまたはそれに近い状態と帰属されたが、アルミナの場合のギ酸メチルの不可逆的吸着状態は、物理吸着ギ酸メチルとギ酸イオンとのほぼ中間の状態に近いと考えられた。

広田ら^{80~82)} は、赤外線吸収法によるアルミナおよび種々の金属上でのギ酸の吸着状態の研究において、アルミナ上では、 $\nu_4=1600\sim 1620$ (但し、ギ酸の表面被覆率 $\theta < 1$) cm^{-1} 、金属では、 $1540\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ であり、これらを、いずれも、ギ酸イオンに帰属しているが、上の考察から考えると、アルミナ上では、他の金属に比べ、高波側にシフトしており、したがって、アルミナ上での吸着ギ酸の状態は、ギ酸イオンの状態に、完全には解離していないのではないかとみられる。

これは、シリカ上では非解離状態で存在すると言う広田ら⁸⁰⁾ の他の報告からも妥当な考えであろう。

第六章 ニッケル—銅合金表面によるホルムヒルデ ヒドの反応

第四章において、ニッケルおよび銅触媒上のメタノール分解反応の選択性の相異の最も重要な要因は、反応の中間体であるホルムアルデヒドの両触媒に対する吸着状態の違いに基づくものであり、これが、 d -軌道の不対電子の数（空孔の数）によるものであることが示唆された。

金属の電子論は Mott ら⁸⁷⁾により発展されてきたが、Pauling⁸⁸⁾の混成軌道の考えから導かれた、いわゆる d -character 説は、Beek⁸⁹⁾の各種金属上のエチレンの水素化反応において検討された。

また、Schwab⁹⁰⁾は、Hume-Rothery 合金 (Au-Cd) によるギ酸の分解反応を研究し、反応が Brillouin 帯の電子濃度に関係があることを示した。

一方、Dowden⁹¹⁾は、還元触媒の活性度を金属の d 帯の空孔の数に関係づけた d -hole theory を展開した。

実験的には、Reynolds⁹¹⁾の Cu-Ni 合金によるベンゼンおよびスチレンの水素化および Rienäcker ら⁹²⁾のエチレンの水素化などがあり、Cu 分率 40~60% 以上で、これらの活性がほとんど失われることを認め、 d -hole 説の裏づけとした。

他方、金属塩の混合溶液から作った粉体合金での実験では、 d -hole 説が当てはまらない結果が、Schwab⁹³⁾、Russel⁹⁴⁾、Hall および Emmett ら⁹⁵⁾によりえられた。つまり、触媒の製法および処理条件により、合金組成に対する活性度（活性化エネルギー、頻度因子を含める）は、かなり変化することが指摘された。

最近、山科ら⁹⁶⁾は、イオン衝撃した Ni-Cu 合金に Annealing 処理を行うと、Cu が優先的に表面に拡散して、表面組成は、bulk 組成

に比し、Cu-過剰になる可能性を報告している。

また、竹内ら⁹⁷⁾ は、Ni および Cu の混合蒸着膜法によりエチレンの水素化反応を試みたが、蒸着膜の Annealing 温度により、合金組成と活性との関係は大きく変化し、活性は合金組成よりも、むしろ表面の格子欠陥に関係することを示唆した。

以上のように、従来の合金を用いる d 帯説を中心とした触媒作用の実験的研究は、研究者および研究方法によりその結果が異っている。

その原因の一つは、これまでの研究がいずれも単に触媒活性と合金組成との関係をもとめようとしたことによると考えられ、他の一つは、表面の合金組成が種々の条件によつて変化しやすく bulk の組成と一致しないためとみられる。

活性は、反応気体中の微量の不純物、表面の処理温度などによつてもかなり影響をうけ、上のような定量的議論には活性はあまりよいパラメーターであるとはいえない。

本章では、ホルムアルデヒド反応に対する、ニッケルおよび銅の撰択性相違に基づいて d 帯説ならびに上の 2 つの問題を速度論的および表面反射電子線回折法により検討した。

その結果、Ni-Cu 合金は、酸化還元の活性化処理によりその撰択性が異り、処理のくり返しとともに表面はしだいに Cu-過剰になるものと推定され、さらに、表面組成の変化を知りうる方法を提出した。

6.1 実 験

触媒は、ジヨンソナーマツセイ社製純ニッケルおよび純銅（純度は、ともに 99.9%）の所定量を、高周波炉で溶解して合金とし、

これを、厚さ0.2に室温で圧延し、さらに、研磨紙で軽く研磨した後、アセトンで十分洗滌して用いた。

触媒の活性化処理は、第四章とほぼ同様、空气中（100 mmHg）、500°C、2時間酸化後、水素（80 mmHg）中で350°C、5時間の還元条件で行った。

実験装置は図4.1に示したものと同一で、静的方法を用い、圧測定は、高周波インダクタンス方式のガラス製ブルドンゲージ⁷⁰⁾によった。

6.2 結果および考察

ニッケルの銅に対するモル比、20、40、60%のNi—Cu合金が触媒として用いられた。

反応生成物は、これらのいずれの触媒においても、一酸化炭素、水素およびギ酸メチルが主で、その他1~2%の炭酸ガスが認められた。

Ni 60—Cu 40%合金を、3回、酸化還元処理を行った触媒について、反応生成物組成の時間変化を図6.1に示した。反応条件は、温度165°C、ホルムアルデヒド初圧24.5 mmHgであつた。

反応初期から、一酸化炭素、水素およびギ酸メチルが生成し、反応は、次の(6.1)および(6.2)の2つの過程への併発反応であると考えられた。



この傾向は、d-holeが消失していると考えられているCu 60—Ni 40%およびCu 80—Ni 20%の合金の場合についても同様で、反応初期から、一酸化炭素の生成がみられた。

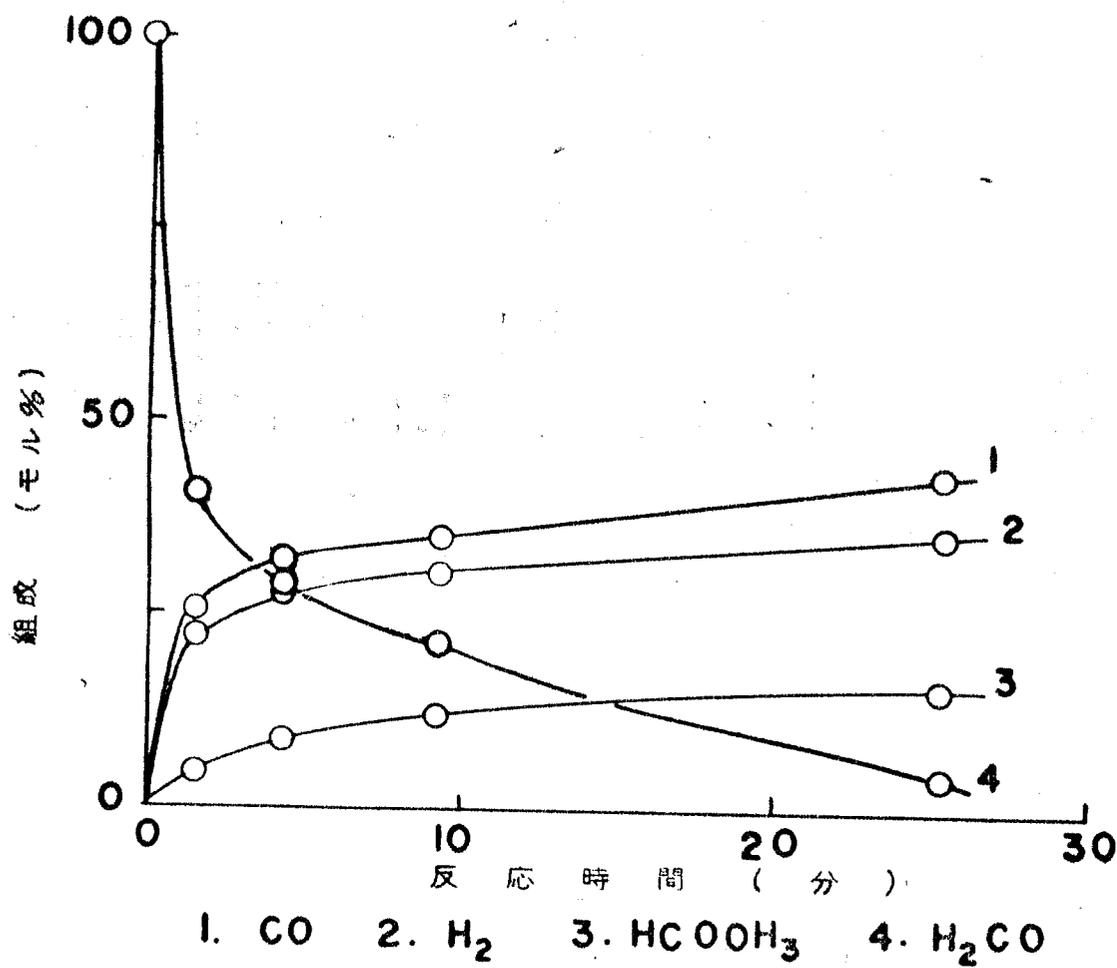


図 6. 1 Ni 6.0-Cu 4.0%合金上のホルムアルデヒド
 反応中の生成物組成の時間変化
 反応温度 165°C
 初 圧 24.5 mmHg

さらに、この生成物の一酸化炭素とギ酸メチルの比は、全く同一反応条件下でも、触媒の酸化還元処理回数により変化し、処理回数の増加に従いギ酸メチルの生成割合がますますことが認められた。

一方、純ニッケルおよび純銅線を用いたときのホルムアルデヒドの反応活性は、上と同じ処理条件下での処理回数 (N) によつて図 6.2 に示したように変化する。

ほぼ、2~3回の処理で、しかも、ニッケルおよび銅の両者とも同じ傾向で一定活性に達することがわかる。

また、Ni-Cu 合金は、Ni 原子の拡散速度が、Cu 原子のそれより遅いため、鑄造状態で粒内偏析を起しやすい⁹⁸⁾。

そこで、使用前に、600°C で約 15 時間、真空中で Annealing 処理を行つたが、全く同様の結果がえられた。

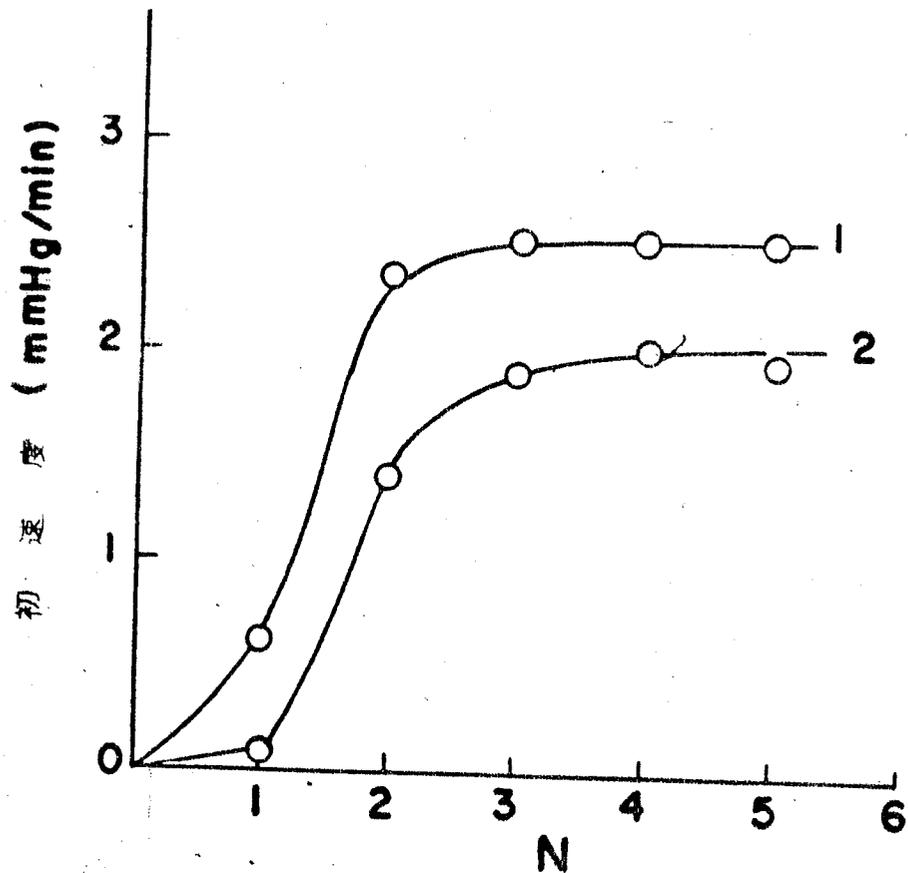
したがつて、酸化還元処理によるギ酸メチル比率の増加は、粒内偏析のためでなく、また、合金中のニッケルおよび銅の活性化されやすさの差ではなく、処理により、合金表面の銅濃度がしだいに増加するためではないかと考えられた。

このような表面組成の変化の定量化を次のような方法により試みた。

今、 r_0^c および r_0^m をそれぞれ、(6.1) および (6.2) のホルムアルデヒドの反応初速度、 P_t を全圧、 S を合金表面の全活性点に対する (6.1) の反応に寄与する活性点の分率とすれば、(6.1) および (6.2) の併発反応に伴う P_t の時間変化は (6.3) 式で示される。

$$\frac{dP_t}{dt} = Sr_0^c - \frac{1}{2} (1-S) r_0^m \quad (6.3)$$

r_0^c および r_0^m は、温度および圧の函数とみなせるから、(6.1) および (6.2) の併発反応の場合、適当な温度およびホルムアルデ



1. 銅 上 (反応温度 / 63 °C)

2. ニッケル (反応温度 / 61 °C)

図 6. 2 純銅および純ニッケルの酸化還元処理回数 (N) とホルムアルデヒド反応の初速度との関係

ヒドの初圧をとれば、反応初期における全圧の時間変化が $0 (dP_t/dt = 0 \quad t: \text{時間})$ となるはずである。

Cu80-Ni20%の合金組成の触媒を用いた場合に、上のような $(dP_t/dt) = 0$ となる点が見出された。反応温度 175°C における全圧の時間変化を図6.3に示した。

反応初期に、全圧変化のない点でのホルムアルデヒド初圧を P_z とすれば、初圧 P_z より高い領域(A)では、4.2.3でのべたように2分子反応である2量体反応(ギ酸メチルを生成)が支配的となるため、全圧は減少し、逆に、 P_z より低いホルムアルデヒド初圧(B)では、分解反応が優先して、全圧は時間とともに増加する。

したがって、 P_z の圧では(6.3)式から、 S が次式で与えられる。

$$S = \frac{1}{1 + 2(r_0^c/r_0^m)} \quad (6.4)$$

ここで、(6.1)および(6.2)の分解および2量体反応がそれぞれ独立して、合金表面のニッケルおよび銅上で進行するものとすれば r_0^m として第3章及び第4章でえられた次の反応初速度の式が用いられよう。(g_c および g_m は、相当する表面の roughness factor)

$$r_0^c = 9 \times 10^{22} \exp(-15,600/RT) P / \{ (1 + 0.35P) g_c \}$$

$$r_0^m = 8 \times 10^{26} \exp(-20,600/RT) (0.05P)^2 / \{ (1 + 0.05P)^2 g_m \}$$

$$\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

ここで、 $g_c = g_m$ と仮定して、上式を(6.4)に代入すれば、 S は 175°C のとき、次のようになる。

$$S = \frac{1}{1 + D} \quad (6.5)$$

但し、

$$D = \frac{28(1 + 0.1P_z + 0.025P_z^2)}{P_z(1 + 0.35P_z)}$$

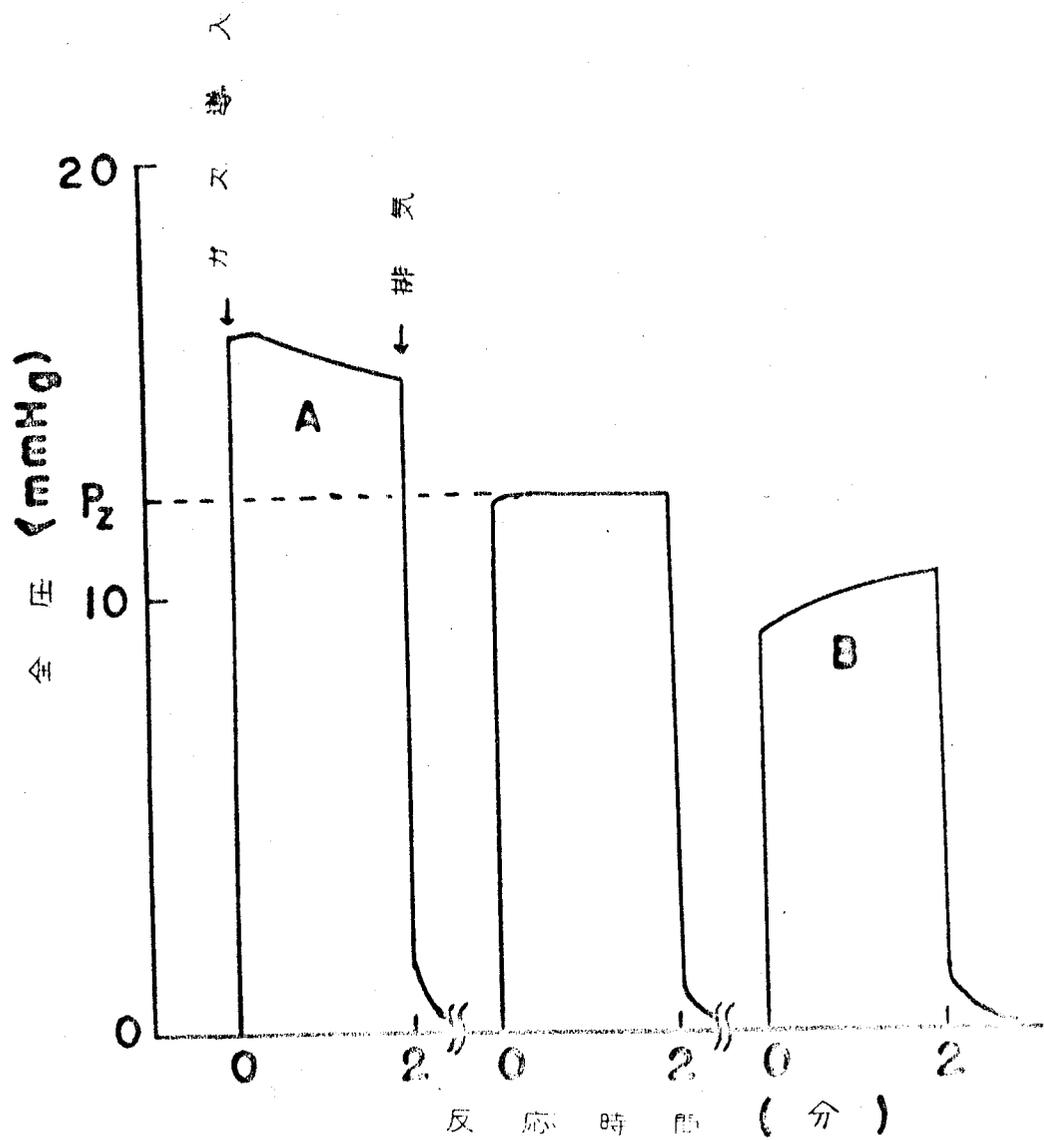


図 6.3 Cu 80 — Ni 20%合金上のホルムアルデヒド
 反応の全圧の時間変化
 反応温度 175°C

反応温度 175°C における P_2 および S の値の N による変化を図 6.4 に示した。

Ni 60—Cu 40% 合金による結果から予想されるように、酸化・還元処理回数 (N) の増加とともに、 P_2 および S は減少し、ギ酸メチル生成の割合がますます小さくなる。

この事実は、さきにのべたように、ホルムアルデヒド反応に対して、前処理を行う前に合金を Anneal してもその選択性に变化なく、また銅原子の拡散速度がニッケルのそれより大きいことなどを考慮すると、酸化還元処理により表面に近い固相内の銅原子が表面に拡散して Cu-過剰になるものと考えられる。

以上の速度論的方法による結果を確かめるために、表面電子線回折法(反射法)による実験を行った。

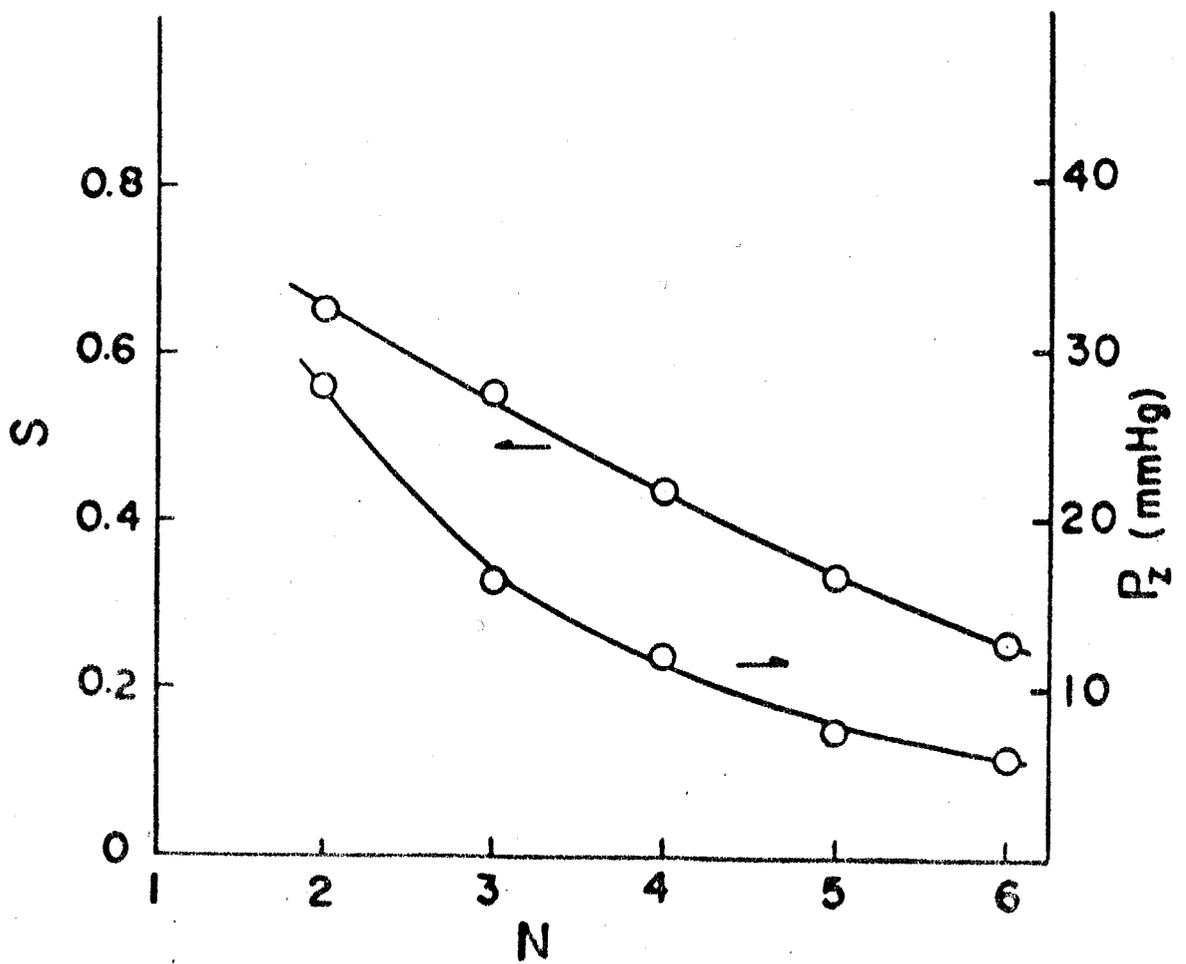
電子線は X 線と異り物質との相互作用が大であり、また物質内への透過性が弱いため反射法により金属表面の構造を知ることができる。加速された電子線の細束を巾数ミリメートルの固体表面にほとんど平行に入射させ、その後方数十センチメートルの距離においた写真板に回折図形を記録する。そのとき、

$$dr = D\lambda \quad (6.6)$$

の近似式が用いられる。ここで r は写真板上の電子線の直射点から回折点間の距離で、デバイ環の半径であり、 D は試料と写真板との距離である。

上式により標準試料(ここでは金)の蒸着膜の r を測定し、この値と文献値の d より装置によりきまる定数 $D\lambda$ が決定される。 $D\lambda$ と未知試料の r から d が求められ、したがって結晶形がわかっているれば格子定数がきまる。

ニッケルおよび銅は共に面心立方形であるが、格子定数はそれぞれ



6. 4 Cu 80 - Ni 20 %合金上のホルムアルデヒド反応
 に対するP およびSのNによる変化
 反応温度175 °C

れ 3.52 および 3.61 Å (いずれも文献値) であり異つている。また、これらの間の合金では、その組成変化に対して格子定数はほぼ直線的に変化する⁹⁾。

したがって、格子定数 a を測定することにより、上の処理による表面組成の変化を知りうることが予想される。

試料は Ni 40 - Cu 60 % 合金板で、6.1 でのべた活性化処理を 5 回行い、また各処理後ホルムアルデヒド反応を行つた使用済のものを空气中でアセトンで表面を洗滌したもの (D)、および同一組成合金の未使用未処理の板をエメリー紙 (04~02) で研磨後アセトンで洗滌したもの (C) について測定した。

さらに、純ニッケルおよび銅を硝酸処理したもの (それぞれ (A), (B)) を比較用の試料とした。

用いた装置は明石製作所製 TRS - 80 型 電子顕微鏡に高分解能電子回折装置 (HD - 1 型) を取付けたもので、電子加速電圧は 80 KV である。

えられた回折写真 (原板の 2 倍) を図 6.5 (A) ~ (D) に示した。これらの写真をさらに拡大 (原板の 4 倍) し、デバイ環の直径 $2r$ をコンパスおよびノギスにより測定し、(6.6) 式より d を求め、格子定数 a を計算した。

結果を表 6.1 に示す。

ニッケルと銅の格子定数の差はわずかであり (約 3%)、えられた結果から表面組成の変化を定量的に論ずることは困難であるが、定性的には使用済の合金表面の格子定数は未使用のそれより大きくなつており、純銅により近い値となつている。この結果は、処理により表面が Cu - 過剰 になるためと考えられ、速度論的な推察と定性的に一致している。

一般に、熔融金属を上へのべた活性化処理を行つた場合の表面の

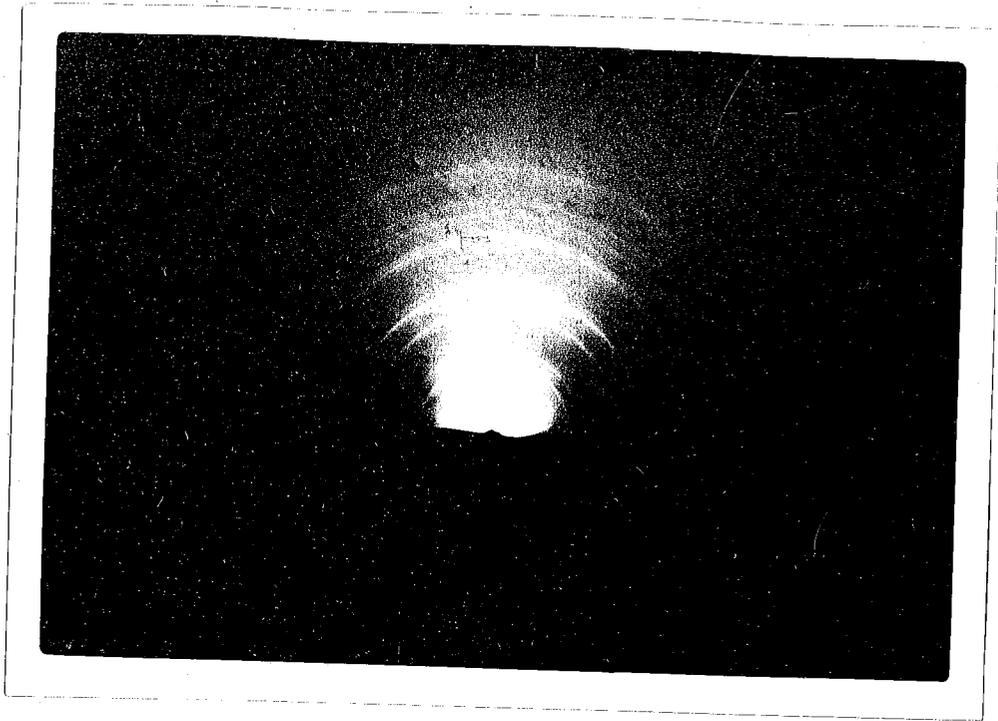


図 6. 5 (A) ニッケルの電子線回折像

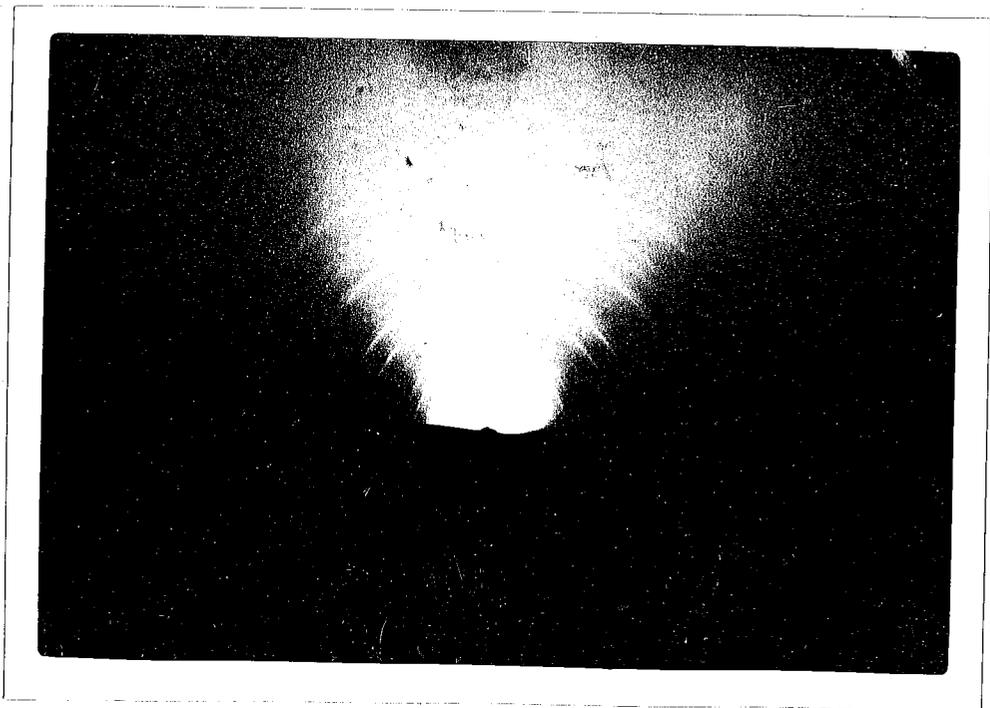


図 6. 5 (B) 銅の電子線回折像

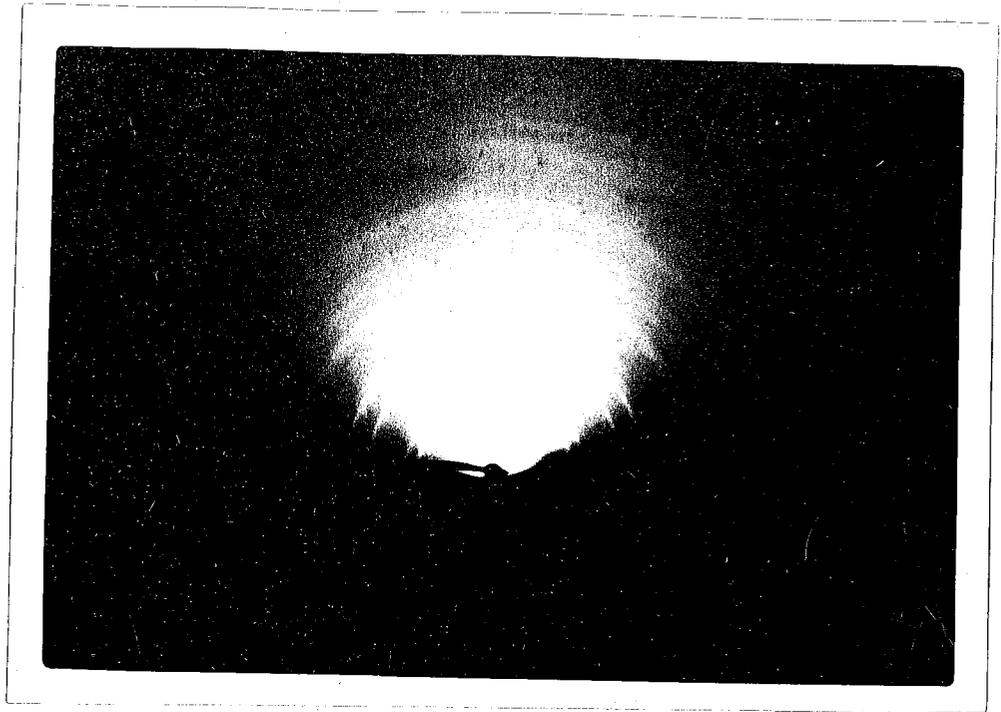


図 6.5 (C) Ni 40 - Cu 60 % 未使用合金の電子線回折像

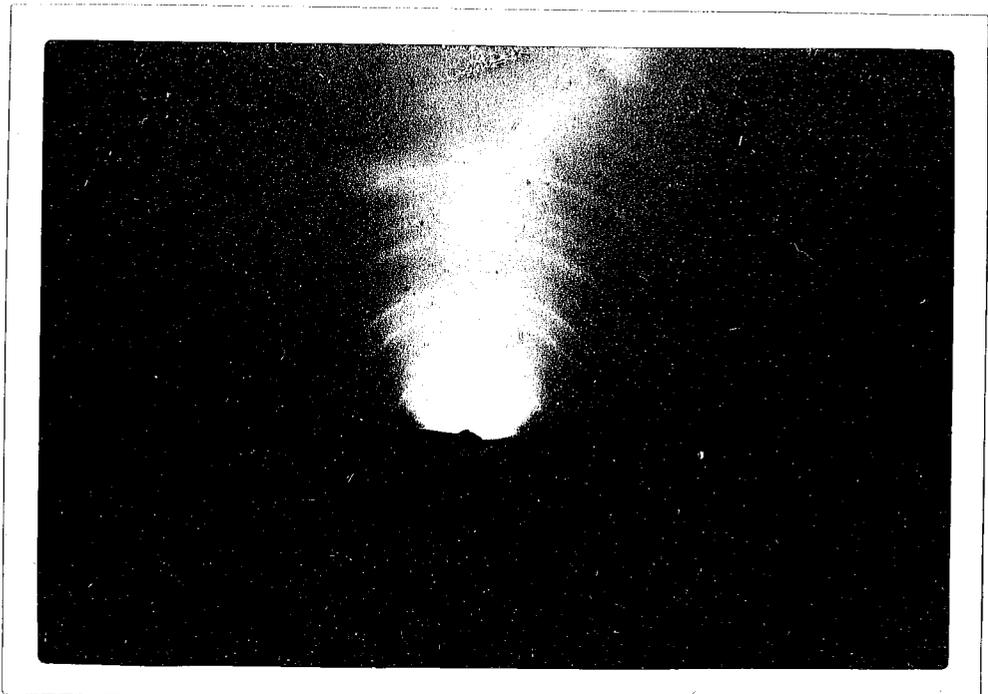


図 6.5 (D) Ni 40 - Cu 60 % 使用済合金の電子線回折像

表 6.1 Ni, Cu および Ni40-Cu60%合金の表面
電子線回折結果

(A) ニッケル

| 面指数 hkl | デバイ環 半径 r (mm) | 面間隔 d (Å) | 格子定数 a (Å) |
|------------|-------------------|--------------|---------------|
| 111 | 19.87 | 1,998 | 3,461 |
| 200 | 22.82 | 1,739 | 3,479 |
| 222 | 22.62 | 1,217 | 3,442 |
| 311 | 37.75 | 1,052 | 3,488 |
| 平均 | | | 3,467 |

(B) 銅

| hkl | r | d | a |
|-----|-------|-------|-------|
| 111 | 19.50 | 2,041 | 3,533 |
| 200 | 22.35 | 1,781 | 3,562 |
| 222 | 31.90 | 1,248 | 3,530 |
| 311 | 37.28 | 1,068 | 3,542 |
| 平均 | | | 3,542 |

(C) Ni40-Cu60%合金、未使用

| hkl | r | d | a |
|-----|-------|-------|-------|
| 111 | 19.77 | 2,002 | 3,468 |
| 200 | 22.75 | 1,749 | 3,498 |
| 222 | 32.08 | 1,234 | 3,490 |
| 311 | 37.58 | 1,053 | 3,493 |
| 平均 | | | 3,487 |

(D) Ni40-Cu60%合金、使用済

| hkl | r | d | a |
|-----|-------|-------|-------|
| 111 | 19.37 | 2,043 | 3,539 |
| 200 | 22.75 | 1,738 | 3,498 |
| 222 | 32.00 | 1,237 | 3,498 |
| 311 | 37.33 | 1,060 | 3,516 |
| 平均 | | | 3,513 |

構造については、いまだ明らかでないが処理による活性化などの性質を考慮すれば、浸漬あるいは共沈法などにより作った粉末触媒の表面と類似な構造をもつものと考えられよう。

このような類似性を認めれば、以上の合金表面組成についての速度論的および電子線回折による結果から、最初にのべた粉体合金で観察された研究者、製法および処理条件による結果の相異は当然考えられ、また、その原因の一つが、表面組成と Bulk 組成の不一致によることも推察されよう。

したがって、従来行われてきた粉体合金、あるいは酸化還元等の活性化処理を行つた溶融合金の組成と速度論的データの関係に基づいて触媒作用の電子論的に検証しようとする試みはかなり問題があるろう。

本研究においても、そのため、bulk 組成の銅割合が 60% 以上の合金を用いたときに一酸化炭素の生成がみられたとしても、ホルムアルデヒドの反応に対する Ni および Cu の撰択性の相違が d 帯の空孔によらないと言うことはできない。

“d 帯説”の正しい実験的な検証のためには、したがって、まず表面組成を知る必要があるが、本研究でのべた速度論的方法は、図 4.2 および図 6.3 でみられるように、2 量化的反応に反応初期に 1 ~ 3 分の誘導期間があり、その間に生成する一酸化炭素が、(6.1) および (6.2) の反応速度に影響することが考えられる。したがって、(6.4) 式から S を求める場合に仮定した r_0^m の適用性に若干問題があり、図 6.4 の S の値は、このための誤差を考慮する必要がある。しかし、電子線回折法以外にも、合金表面組成について、ある程度の定量的知見をうることがわかつた。

第七章 ニッケルおよび銅表面に吸着したメタノールの 昇温反応脱離スペクトルと表面活性点

第二章でのべた、水素あるいはメタノールの吸着状態の研究は、反応が起らない条件下での研究であり、いわば、静的な取扱い方であつた。

実際に反応が進行している場合の系の状態は、さらに複雑で、新たに、表面近傍での気体の活動度、および共存気体による表面状態の変化、あるいは、それにともなう吸着状態の変化等が生起してくるものと考えられる。

最近、田丸¹⁰⁰⁾および土屋一斯波ら¹⁰¹⁾によつて、このような反応中の吸着の問題が、ガスクロマトグラフィー法、または混合吸着法などにより検討され、新たな成果がえられている。

ただ、これらの研究では、吸着が、主として、注目する吸着種の表面被覆率として把えられ、その内容の解釈にはかなりの任意性がある。

即ち、吸着の内容として、

- (1) 吸着状態の種類
- (2) 反応に有効な吸着状態
- (3) 吸着種(状態)間の相互関係(作用)

の3つの問題が明確にされていないと、反応中の吸着状態を論ずることは誤つた結論にみちびく恐れがある。

本章では、まず、反応との関連における吸着についてのこれら3つの問題についてのべ、次に、いわゆる昇温脱離法を、反応を伴う場合と区別した昇温反応脱離法についてのべる。

また、この方法を、メタノール-ニッケルおよび銅系について適用した結果は、前章までにえられた結果と矛盾なく対応しているこ

と、また、メタノール-ニッケル系については、上の吸着についての3つの問題が、同時に、かなり明確に示されることなどから、昇温反応脱離法は、反応中の吸着と活性点との問題を研究するための有力な手段であることなどについてのべる。

7.1 昇温反応脱離法と吸着状態

固体の触媒作用に果す吸着の状態が、いわゆる活性化吸着として、多くの研究者により認められてきたが、その内容はかなり複雑であつて、その状態は、同一系においても、一種類でないことが、最近発達の著しい物理的手段、例えば、I R, U Vなどの分光学的方法およびESR, NMRなどの磁気分光学的方法、あるいは、同位体の利用などにより、しだいに明かになつてきている。

例えば、Eischensら⁷⁷⁾のI.R法による研究によれば、パラジウム上の一酸化炭素の吸着炭素の吸着状態は、少なくとも3種類あることが示された。

本研究においても、第二章のニッケル表面へのメタノールの吸着実験で、メタノールの吸着状態には、物理吸着の他に、少なくとも2種類の化学吸着状態が存在することが推定された。

最近、Ehrlichら¹⁰²⁾により開発されたflash desorption methodによると、このような例が数多く見出された。

タンゲステンなどの金属フィラメント上に、窒素、水素および一酸化炭素などを吸着させておき、急速に温度を上げて、吸着物を脱離させると、脱離の活性化エネルギーの異なる吸着状態が、順次温度または時間に対してスペクトルとして現われ、これより、Ehrlichらは、吸着状態には種々のものがあることを認めた。

その後、この方法は、雨宮-Cvetanovicらの研究により、昇温

ガスクロマトグラフ法に類似の方法に発展し、 γ -アルミナ上のエチレンの吸着状態には2種類存在することが見出された¹⁰³⁾。

このように、同一触媒上においても、種々の異なる吸着状態が考えられているが、この事実は、また、固体触媒表面が均一ではなく、異なる吸着状態に対応して、いくつかの相当する吸着点が表面に存在することを示している。

次に、これら複数個の吸着状態のうち、いずれの状態が反応に寄与しているかが第2の問題点になろう。

Yang および Garland¹⁰⁴⁾ は、IR法による一酸化炭素のロジウム上の吸着状態の研究において、3種の吸着状態を見出し、それらのうち、 $\left(\begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{-Rh-} \end{array} \right)$ の状態が一酸化炭素の水素化反応に寄与することを報告している。

また、最もよく研究されている化学吸着水素の状態については、最近、A, B, C の3つの型の存在が、鉄、ニッケル等の金属触媒上で、認められつつあり、このうち、最も小さい吸着熱を示す C-type が、例えば、オレフィンの水素化活性に有効であろうと考えられている。

本研究でも、さきにのべたニッケル上のメタノールの2つの温度に依存する不可逆吸着状態のうち、高温での解離型吸着が、メタノール分解反応に寄与するものと推定された。

昇温脱離法による研究では、さきの γ -アルミナ上の2つのエチレンの吸着状態のうち、強吸着の吸着エチレンが、 n -ブテン等への重合反応に寄与することが、気相エチレンとの接触により確かめられた¹⁰⁵⁾。

また、この重合反応に有効な吸着状態に対応する γ -アルミナ表面の吸着点(活性点)は、重水素交換反応 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ の活性点

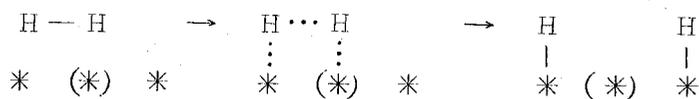
でもあることが、最近、安盛ら¹⁰⁶⁾により示された。

以上のように、種々の吸着状態のうち、反応に有効な吸着状態または吸着点がしだいに明かになつてきているが、ここで、さらに、これらの吸着状態あるいは吸着点は互に独立であり、反応に有効でないと考えられている状態（吸着点）は、反応に何らの影響もなさないか、あるいは何らかの役割を果しているかと言う第3の問題、つまり、吸着種またはそれに対応する吸着点の相互依存性（相互作用）の問題を明かにする必要がある。

従来、この問題は、反応物質が吸着した場合の表面被覆率（coverage）との関係で取扱われてきた。

たとえば、さきの水素についての C-type の吸着は、次のように、A-type の吸着と密接な関係にあると考えられている¹⁰⁷⁾。

まず、A-type の吸着が



のごとく生じ、ついで、C-type が生ずる。



つまり、C-type は、不安定で、独立に存在することはできずに、先行する A-type の解離型強吸着水素原子が存在して初めて、安定に存在しうる。

したがって、この型の吸着は、低温または coverage の大きい場合に確認されている。

また、ロジウム上の一酸化炭素の吸着では、CO の coverage の小さいところでは、(Rn - CO) の状態が優先し、上の反応に有効な吸着は、coverage の大きいところで生じやすいことが知られている¹⁰⁴⁾。

これら2つの例では、反応に有効な吸着は、独立には存在しえず、先行する他の吸着状態に依存していると解釈される。

昇温脱離法による研究では、Ehrlichら¹⁰⁸⁾のタンゲステン上の窒素の吸着がある。窒素の吸着状態は、 α 、 β および γ の3種類の脱離スペクトルが観測されたが、 α および γ の弱い吸着種の脱離開始温度は、 β 型の最も強い吸着（脱離の活性化エネルギー E_d が最大）の存在により、低温側にシフトする（ E_d が低下）ことが見出されている。

しかし、この場合は、 α および γ は、 β が存在しなくても、観測される点で、さきの2つの例とは異つていとみられる。

さて、以上のべた、第3の問題に関する研究では、直接、反応を伴わない吸着についての研究で、そのため、反応生成物の影響を無視することができた。

しかし、実際の反応の進行中では、反応物質の吸着種間の相互関係の他に、反応生成物（中間化合物を含む）の吸着と反応物質の吸着状態との相互依存性がある場合には、問題となろう。

この場合には、これらの間の相互関係は、一般的には、原系物質（反応物）のcoverageに無関係と考えられよう。

第三章において、メタノール分解反応速度に対する分解生成物（水素および一酸化炭素）の影響がしらべられ、一酸化炭素は分解反応の活性点に競争吸着を起して、反応の阻害物質として作用するものと説明され、これはまた、分解反応の速度式からも支持された。

しかし、Yatesら¹⁰⁹⁾によれば、ニッケル上の一酸化炭素の吸着状態は複数ケあると考えられている。

したがって、第三章の実験からは、上の反応を阻害する吸着状態以外の他の一酸化炭素の吸着状態とメタノールの吸着点または活性点との相互関係については明かではなかつた。

これらの第3の問題を明かにするためには、まず、第1および第2の問題が明かにされていなければならないが、昇温脱離法は、後者については、多くの知見を与えることが、これ迄の研究から知られている¹¹⁰⁾。

本章では、さらに、上のような、反応生成物との関係を含めた第3の問題を明かにするために、昇温によつて、表面反応を生ずるメタノールについて、昇温脱離法の適用を試みた。

なお、後にのべる理由からこの方法を、従来、行われている水素あるいは窒素などの、昇温により反応を起さない場合（吸着物質と脱離物質とが同一）と区別して、ここでは、昇温反応脱離法とよぶことにする。

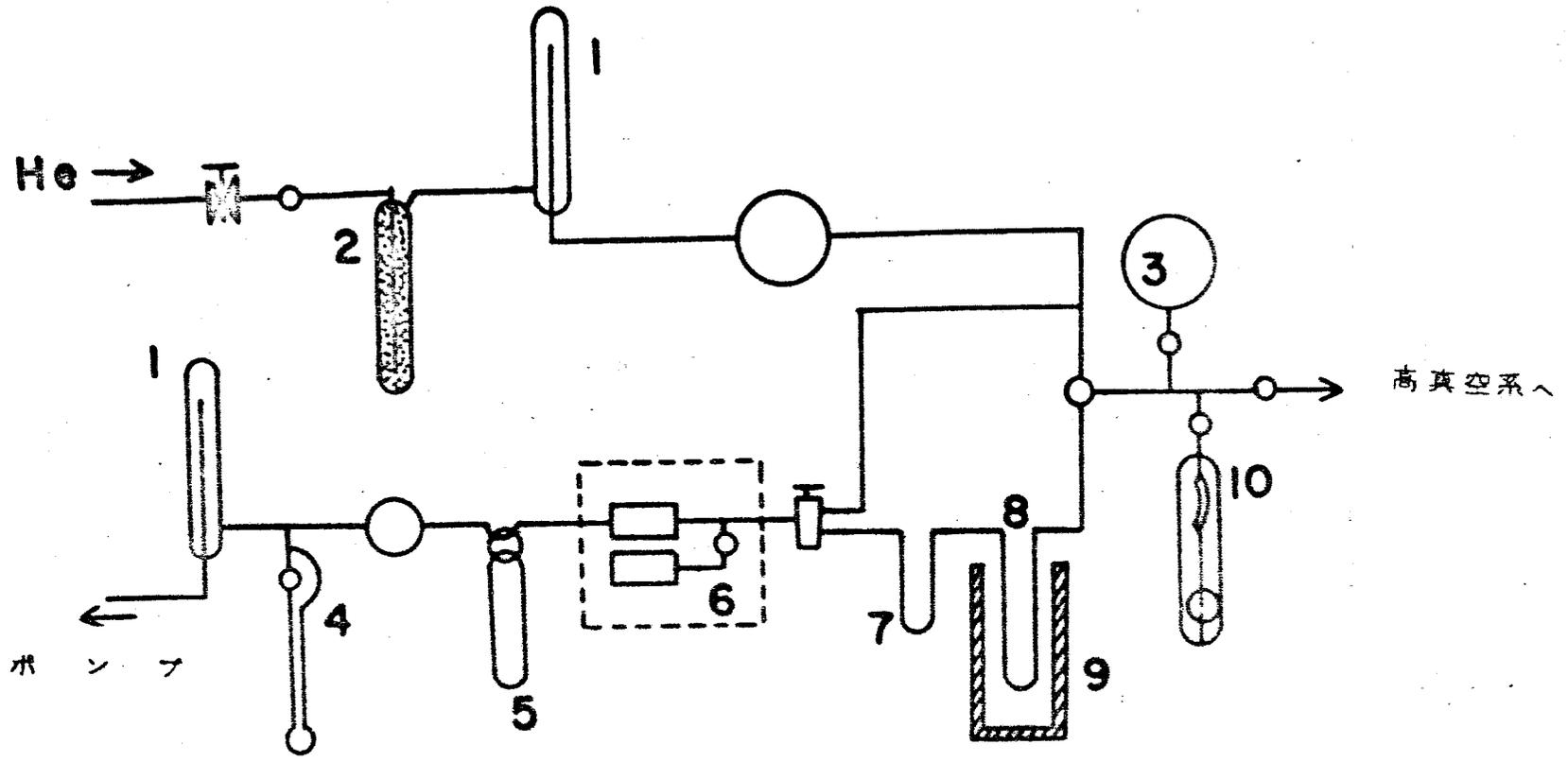
7.2 実 験

触媒用ニッケルは、特級炭酸ニッケル（東京化成KK製）を400℃空气中で、加熱分解して、酸化ニッケルとし、これを、水素 150 mm Hg、350℃で約40時間還元したものを、また、銅触媒は、特級硝酸銅（東京化成KK製）とアルカリ（NaOH）から作った水酸化銅を、180℃で、同じく約40時間水素還元したものをを用いた。

還元により発生する水蒸気は、液体窒素トラップにより除かれ、還元終了は、水素圧の時間変化により、確かめた。

用いたニッケル触媒量は、1.43gで、その表面積は、クリプトンを用いて、BET法により測定した結果、17.81m²/gNiであつた。

実験方法は、吸着量の大きいニッケルでは、図7.1のようなガスクロマトグラフィー方式を用い、吸着量の小さい銅触媒では、主として、図7.2のように、キャリアーガスを使用せず、圧変化を測定する方式を採用した。



三

- 1. 圧調整用毛細管 2. モレキュラーシーブトラップ 3. 試料留
- 4. マノメーター 5. トラップ 6. 検出器 7. トラップ
- 8. 吸着管 9. 電気炉 10. ブルドンゲージ

図 7. 1. ガスクロ型昇温脱離装置
マトグラフ

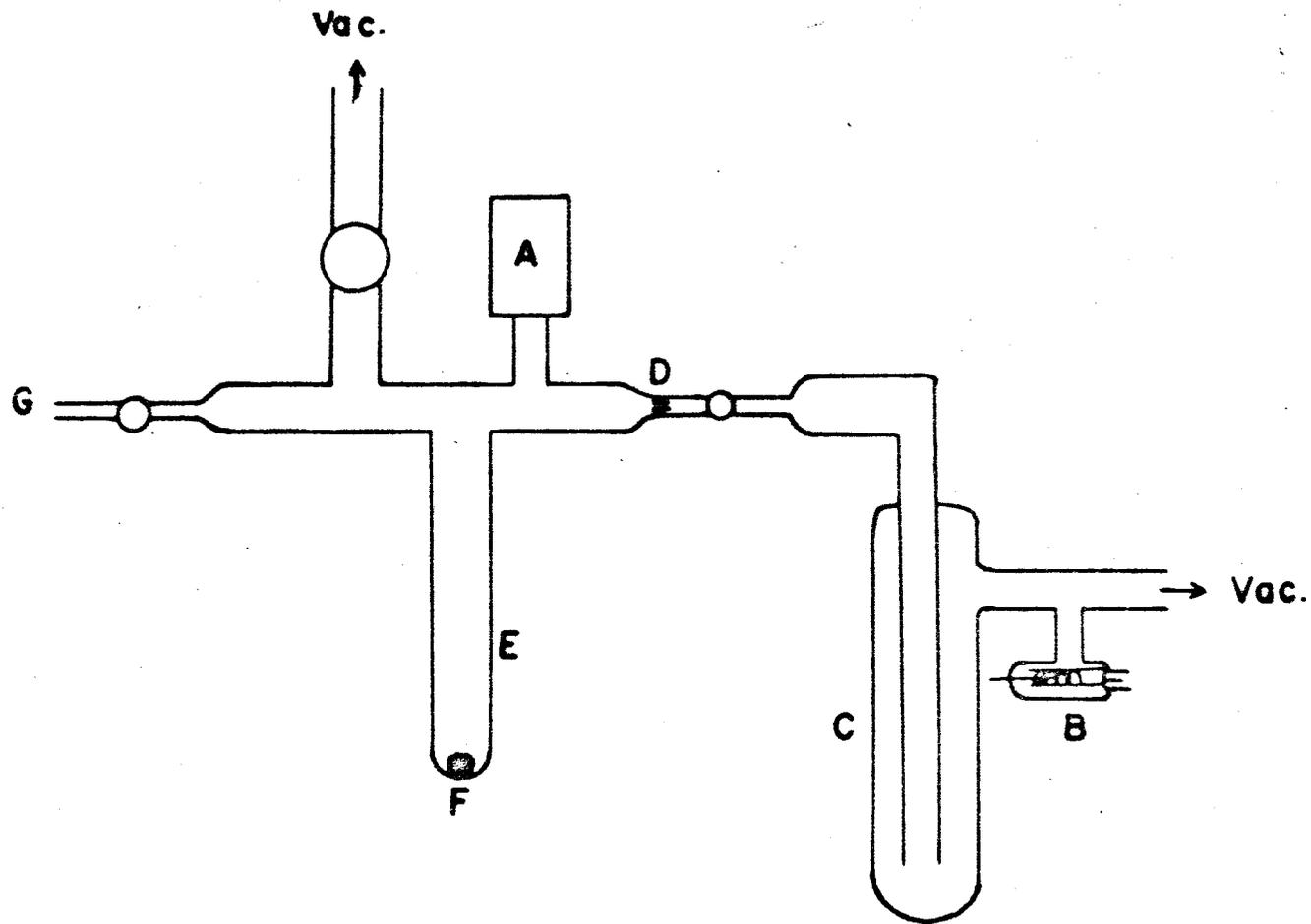


図 7. 2 圧変化法による昇温脱離装置

A. ピラニーゲージ B. B-A ゲージ

C. トラップ D. リーク E. 吸着管

F. 触媒 G. 試料ガス

前者のガスクロマトグラフ法では、まず、触媒上に一定量のメタノールまたは一酸化炭素を吸着させた後、気相に残存する気体および可逆吸着物質を、液体窒素トラップまたは排気により除去し、ついで、キャリアーガス（ヘリウム）を流速 $17\text{CC}/\text{min}$ で流しながら $17^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定速度で触媒を昇温させ、脱離する気体を、熱伝導度セルにより検出した。

気体の分析は、質量分析計により行った。

また、検出器と触媒との間に、液体窒素トラップを用いた場合があるが、これは、脱離物質のうち、水素および一酸化炭素などの非凝縮成分のスペクトルのみをうるために用いられたものである。

後者の圧変化法では、気体を吸着後、約 $1 \times 10^{-4}\text{ mmHg}$ の圧まで排気し、次に、 $7^\circ/\text{min}$ の一定速度で昇温させる。脱離気体は、セル中の最高圧が約 1×10^{-3} になるように、一定排気速度で排気される。

脱離気体の圧変化は、ピラニゲージで測定し、これを、記録計により記録させた。

吸着メタノール量は、定容法により測定した。メタノールを吸着後、液体窒素でトラップされる量から、可逆吸着量を、また、全吸着量から、可逆吸着量を差引いた量を不可逆吸着量として、可逆および不可逆吸着量等温線を求めた。

7.3 結 果

7.3.1 ニッケル表面に吸着したメタノールおよび一酸化炭素の昇温スペクトル

還元直後のニッケル触媒上に、室温で吸着させたメタノールのガスクロマトグラフ方式による昇温脱離スペクトルを図 7.3 に示した。

昇温範囲、室温～350℃において、95℃および250℃に2つのピークが観察された。

検出器と吸着セルとの間に液体窒素トラップをおいた場合のスペクトルを点線で示した。低温側のピークは、これにより変化せず、また、ピークが負の領域に現われることなどから、水素の脱離によるものと考えられた。

高温側のピークは、質量分析の結果、炭酸ガスであることがわかった。

350℃迄昇温させた後、再び室温に戻し、メタノールを吸着させ、同一実験をくり返しても、スペクトルの変化は、全く認められなかった。

次に、室温で、メタノールを吸着後、150℃迄昇温させ、高温側のピークのみを残すように、この温度で排気する。この状態で室温に戻し、再びメタノールを吸着させたときの昇温脱離スペクトルを図7.4に示した。

80℃および200℃付近に新たに、2つのピークが認められ、80℃付近のピークは、質量分析により、メタノールであることが確認された。

200℃付近のピークは、液体窒素トラップにより凝縮されず（図7.4の点線）一酸化炭素によるピークと推定された。

図7.5に、一酸化炭素のみを吸着させた場合のスペクトルを示した。

低温での2つのピークは一酸化炭素、高温でのトラップされるピークは炭酸ガスによるものであることが分析結果から明らかになった。

図7.4の点線および図7.5の比較から、200℃のピークは、一酸化炭素によるものであることがわかる。

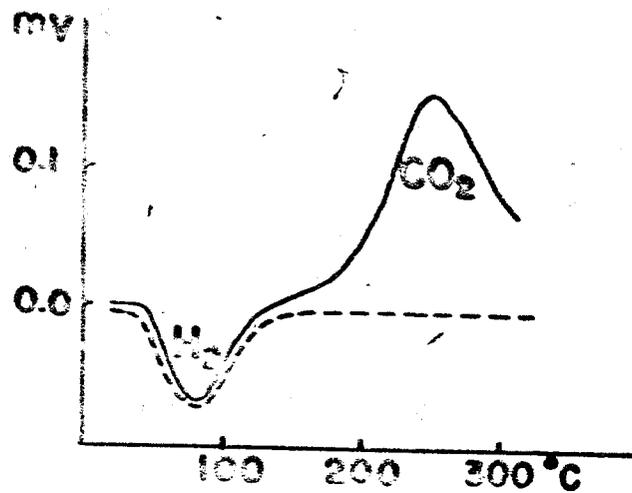


図. 7. 3

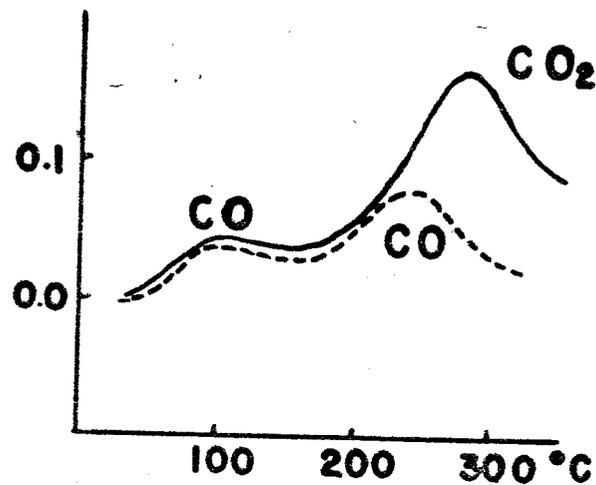


図. 7. 5

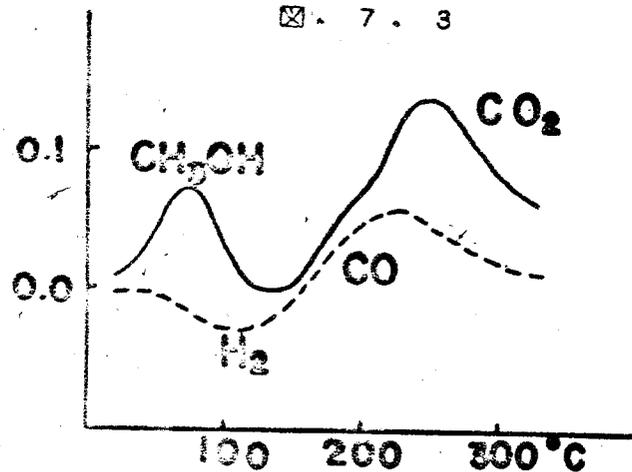


図. 7. 4

図. 7. 3 室温でメタノール吸着後のスペクトル

図. 7. 4 室温でメタノール吸着後 / 150°C排気
→室温でメタノール吸着後のスペクトル

図. 7. 5 室温で一酸化炭素を吸着後のスペクトル

----- 脱離気体を液体窒素でトラップしたとき
————— トラップをのぞいた場合

図 7. 3 ~ 図 7. 5 ニッケル上のメタノールおよび一酸化炭素の昇温反応脱離スペクトル

図 7.4 に、図 7.5 の 110°C 付近のピークが見出されないのは、水素のピークと重なるためと考えられる。

上の実験後 (350°C 迄昇温させ、この温度で排気)、再び、室温に下げ、メタノールを吸着させた場合のスペクトルは、80°C のメタノールのピーク、95°C の水素のピークおよび 250°C の炭酸ガスの 3 つのピークからなり、一酸化炭素によるピークは認められなかった。

80°C のメタノールのピークは、還元直後のニッケル触媒上に一酸化炭素を吸着後、またはメタノールを気相で分解後のメタノールの昇温脱離によつても現われた。

さらに、このピークは、一度現われた後は、触媒を新たに、酸化還元処理を行わない限り、どのような排気条件下でも見出されることがわかった。

なお、図 7.3 のスペクトルの全体の様子は、メタノールの吸着量を変えても変化しなかった。即ち、メタノールの Coverage の変化によるピークのシフトまたは新たなピークの出現は認められない。

また、用いた触媒に対しては、炭酸ガスの吸着は、ほとんど認められなかった。

7.3.2 銅触媒表面に吸着したメタノールの昇温脱離スペクトル
還元銅触媒表面に、室温で吸着させたメタノールの昇温脱離スペクトルを、ガスクロマトグラフ法および圧変化法による場合について、それぞれ図 7.6 (a) および図 7.6 (b) に示した。

スペクトルの様子は、ニッケルの場合とかなり異り、大小 2 つのピークからなっている。

低温側のピークは、低温側に肩があり、いくつかのピークの重なったものとみられるが、質量分析の結果、メタノール、ギ酸メチル、

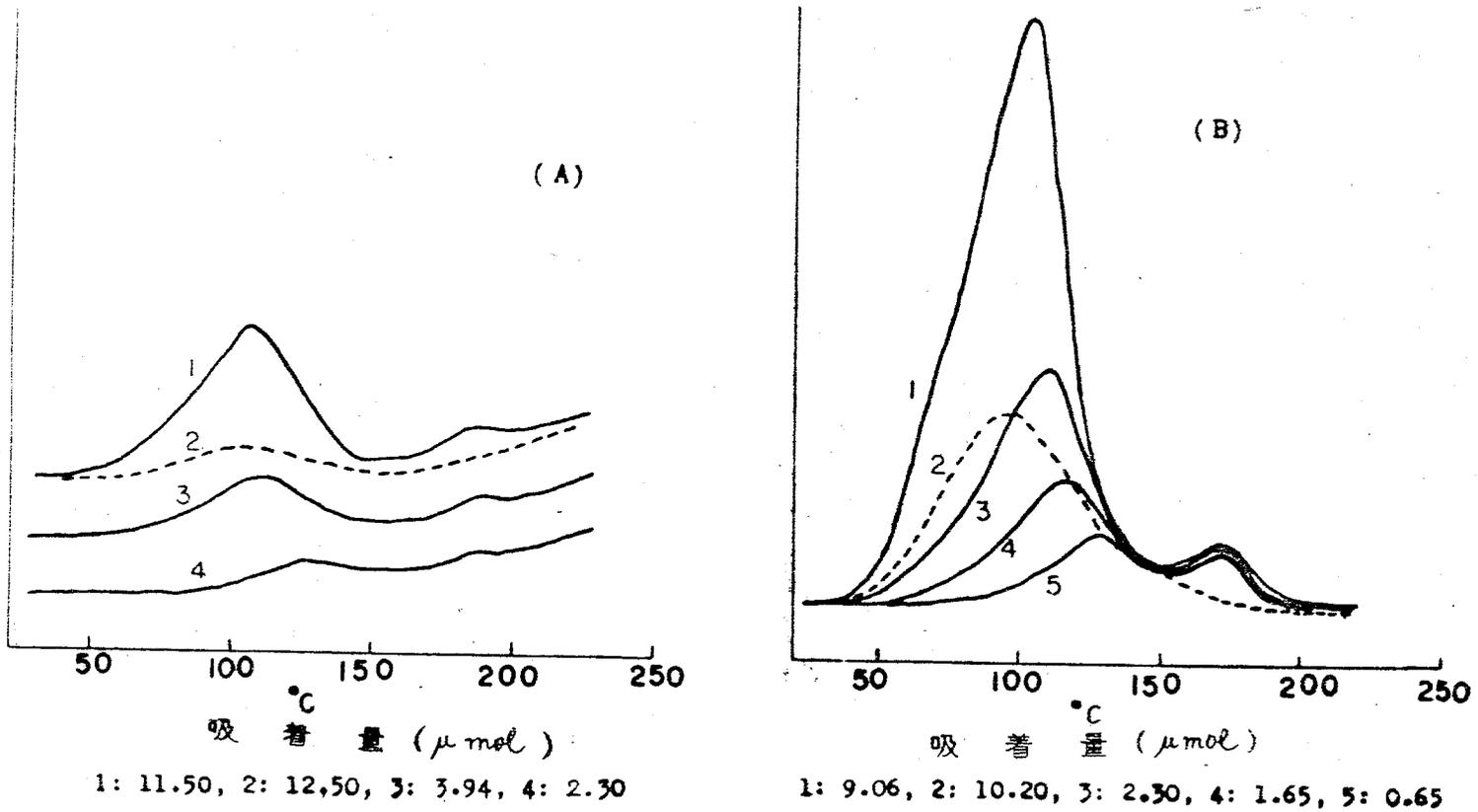


図 7. 6 鋼表面上のメタノール昇温反応
脱離スペクトル

A ガスクロ法 B 圧変化法

27/37

ホルムアルデヒドなどの凝縮性気体 (CH_3OH : 68%, HCOOCH_3 : HCHO 11%) と水素および一酸化炭素などからなることがわかった。

また、図から明かなように、メタノールの吸着量の減少とともに、低温側のピークは高温側にシフトし、炭酸ガスのピークは吸着量により、高さ、位置ともにほとんど変化しない。

なお、このスペクトルは、ニッケルでみられたような、排気温度 (例えば、炭酸ガスによるピークを残すような 150°C 排気) による変化はみられず、また、メタノールおよび一酸化炭素などの吸着の有無などによる変化も認められなかった。

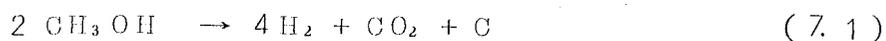
7.4 考 察

7.4.1 ニッケル—メタノール系

(1) メタノールの吸着状態

還元後のニッケル触媒上に、室温で吸着したメタノールは、昇温により、常に、水素 (以下、 H_2) と炭酸ガス (以下 CO_2) となつて脱離し、メタノールまたは一酸化炭素 (以下 CO で表す) の脱離はみられない (図 7.3)。

この場合の反応の化学量論式は



であり、表面に C を残すこととなるが、図 7.3 の昇温スペクトルは、吸着—昇温 (室温 $\sim 350^\circ\text{C}$) の繰り返しにより、何ら変化がみられず、したがって、 C の蓄積による表面の変化は、上の H_2 と CO_2 を生成するメタノールの吸着状態に影響しないものと考えられる。

一方、図 7.5 から、 CO の吸着状態は、少くとも、3 種類存在することがわかるが、このうち、 270°C 付近の CO_2 として脱離するピークは、次のような、 CO の不均化反応によつて生じた CO_2 による

ものであろう。

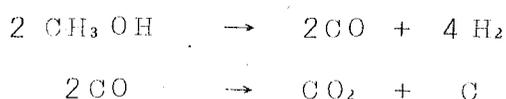


また、本触媒上では、炭酸ガスの不可逆吸着は、ほとんど認められないため、(7.2)の反応は、270°C の高温で生じたものと考えられる。

即ち、CO₂ 生成反応に寄与するCOの吸着状態は、3種類のうちで、最も強く吸着しており、COとして脱離せず、高温において(7.2)と同様COの不均化反応により生じたものであろう。

また、(7.1)のCO₂を撰択的に生成するメタノールの吸着点は、したがって、図7.5のCO₂を生成するCOの吸着点と同一種類の吸着点であろう。

そのため、(7.1)式は次の様になる。



つまり、この種の吸着メタノールは、まず、COとH₂に分解するが、このCOは強吸着のため脱離せず、高温になつてCO₂を生成して初めて脱離する。

このようなメタノールの吸着状態または、これに対応する表面の吸着点を、メタノールの吸着状態Iまたは吸着点Iとする。

次に、図7.3の高温側のピークを残すように、約150°Cで排気した表面における吸着メタノールの昇温では、新たに、メタノールおよびCOの脱離がみられた(図7.4)。

このうち、メタノールの脱離ピークは、一度現われると、その後、触媒の酸化・還元処理以外のどの様な条件(例えば、350°C排気)でもみとめられる。

これに反し、COは、150°C排気により、初めてその脱離がみられる。

150°C 排気は、さきの考察から、メタノールの吸着状態Ⅰの分解により生成した強い吸着状態のCOを表面に残すことを意味するから、この強吸着のCOが、新たに、COの脱離をもたらすようなメタノールの吸着点を誘起すると考えなくてはならない。

したがって、これらメタノールおよびCOの脱離に寄与するメタノールの吸着状態またはそれに対応する吸着は、上のCO₂を生成する状態と区別して考えられるべきで、それぞれ、吸着状態または吸着点ⅡおよびⅢとする。

また、新たに現われるCOの脱離ピークは、図7.5の200°Cのピークと一致することから、メタノールの吸着点Ⅲは、この後者の中間の強さのCOの吸着と同一点と推定される。

以上のように、ニッケル表面でのメタノールの吸着状態または吸着点は、少なくとも、3種類存在すると考えられるが、次に、これらⅠ、ⅡおよびⅢの状態の表面で占める割合を評価するために、メタノールの室温における可逆および不可逆吸着等温線を求めた。

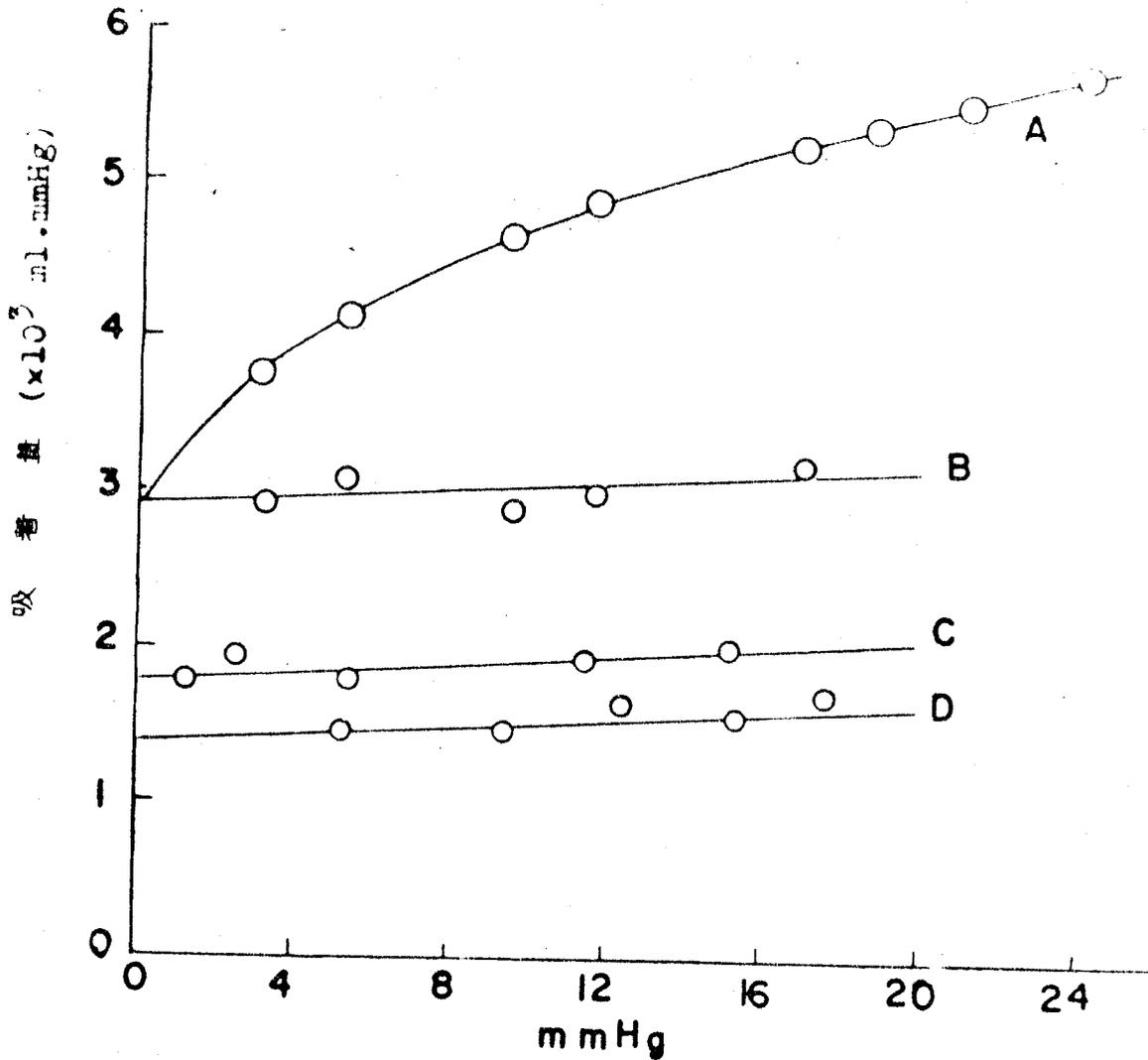
可逆吸着等温線はLangmuir式で表わすことができる。

また、不可逆等温線B, C, Dは、第二章におけるニッケル線上のメタノール吸着実験の不可逆吸着等温線の形とよく一致している。

直線Cは、還元ニッケル上に室温でメタノールを吸着させ（最終平衡圧16.5mmHg）、ついで、320°Cで排気後、再び室温に戻したときのメタノールの不可逆吸着等温線で、これは、吸着状態Ⅰの吸着量に相当する。

Dは、Cの測定後、145°Cで排気し、再び室温でメタノールを吸着させた場合の不可逆吸着等温線で、吸着状態（Ⅱ+Ⅲ）の吸着量に相当する。即ち、Ⅰにより、誘起された吸着点にもとづく吸着量に相当する。

CおよびDは、ほぼ直線的で、圧の増加とともに、わずかながら



- A. 全吸着等温線
- B. 不可逆吸着等温線
- C. 320 °Cで排気した表面における不可逆吸着等温線
- D. 145 °Cで排気した表面における不可逆吸着等温線

図 7. 7 ニッケル表面における室温でのメタノールの吸着等温線

上昇する。そのため、以下の表面占有率の計算には、 $P(\text{圧}) \approx 10$ mmHg の場合の吸着量に基づいて計算した。

吸着状態Ⅱの割合は、室温でメタノールを吸着後、約 100°C 迄の昇温により脱離するメタノール量から求めた。

メタノールの吸着断面積を、3種の吸着状態に対して一定と仮定し、 17\AA^2 (第二章) とすると、各吸着状態の表面占有率は、表7.1のようになる。

また、それぞれの吸着状態から生成脱離する物質と脱離温度(T_p)および脱離の活性化エネルギー E_d (1次脱離と仮定¹¹⁰⁾) を合せて示す。

表 7. 1

| 吸着状態 | 表面被覆率 | 脱離気体 | T_p ($^{\circ}\text{C}$) | E_d (kcal/mol) |
|------|-------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
| I | 0.40 | H_2 CO_2 | 95 | 24.7 |
| | | | 250 | 35.4 |
| II | 0.19 | CH_3OH | 80 | 23.7 |
| III | 0.14 | H_2 CO | 110 | 25.7 |
| | | | 200 | 32.0 |

(2) メタノール分解の反応機構と吸着状態および活性点との関係上にのべたように、メタノールの吸着状態または吸着点は、I, II および III の3種類が存在し、このうち、II と III は I の表面反応により生じた強吸着の CO により誘起されたものと考えられた。

また、I および III は、 CO の3種類の吸着点のうち、強吸着点および中位の吸着点に、それぞれ、対応するものと推定された。

これらの結果から、メタノールの分解反応中の吸着状態 (吸着点) を推察すれば、まず、I の状態から生成した CO は、(7.2) 式によつて、 CO を、 200°C 以上の高温で生成する。

したがって、高温では、(7.2)の反応が、定常的に起ると考えられるが、これは、第三章のニッケル触媒上のメタノール分解反応において、 CO_2 が反応後期および高温域で、認められる事実を説明する。

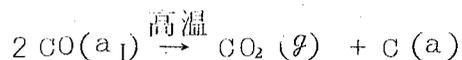
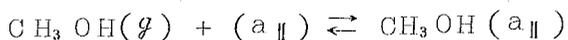
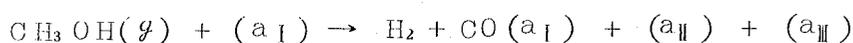
即ち、メタノールの吸着状態Ⅰは、メタノールの気相接触分解反応中に生ずる CO_2 生成反応に寄与しているのであろう。

一方、 CO_2 の認められない温度域での分解反応の生成物は CO と H_2 であり、これは、さきの考察から、Ⅰにより形成された吸着状態Ⅲの寄与によるものであろう。

また、Ⅲの吸着点と CO の吸着点との対応から、吸着点Ⅲは、分解反応中では、メタノールと、反応生成物である CO との競争吸着点となり、 CO の存在によりメタノール分解速度は阻害されると思われるが、これは、第三章の結果(図3.5)と一致する。

さらに、Ⅱの吸着状態は、 80°C の低温で、そのままメタノールとして脱離するため、最も弱い吸着状態で、分解反応には、ほとんど影響しないであろう。

したがって、第三章でのべたニッケル触媒上におけるメタノールの定常的分解反応機構に、次のような活性点の生成についての補足がなされなければならない。



ここで、例えば、 (a_I) は、上の吸着状態Ⅰに対応する吸着点または活性点である。

これ迄、メタノールの吸着状態が、 CO の吸着状態と対応してい

ることをのべてきたが、ここで、7.1で問題にされた吸着状態または吸着点間の相互依存性、および昇温脱離法と昇温反応脱離法との相異、即ち、反応物質の吸着点と反応生成物の吸着状態との依存性などを、さらに、明確にするため、メタノールとCOについて、次の様な模式図を用いて説明する。

ここで、大円は触媒表面を、小円は吸着または活性点を、 \odot および \otimes は、それぞれ、CO およびメタノールが吸着していることを表す。

なお、吸着点Ⅱは、簡単化のために省略した。

COの吸着では、Aの還元後のニッケル表面には、Iの吸着点のみが存在し、ここで、室温でCOを吸着させると、Iにまず強吸着し(B)、同時にⅢの吸着点が誘起され、気相のCOが、これに弱く吸着する(D)。

したがって、Aの表面にCOを吸着させたときには、すでに、表面には、IおよびⅢの吸着点および吸着状態が存在する。

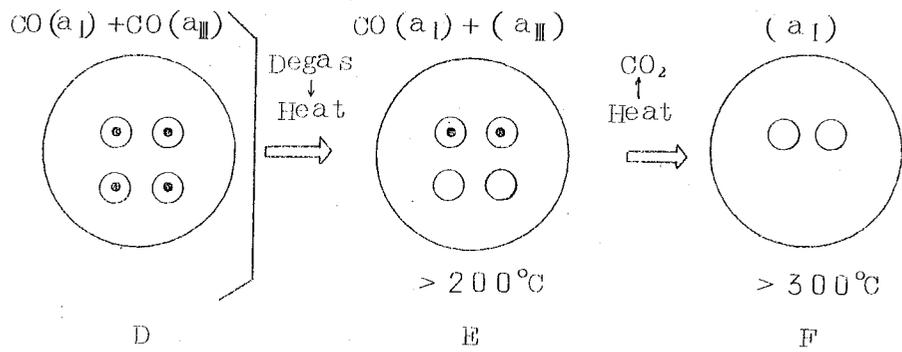
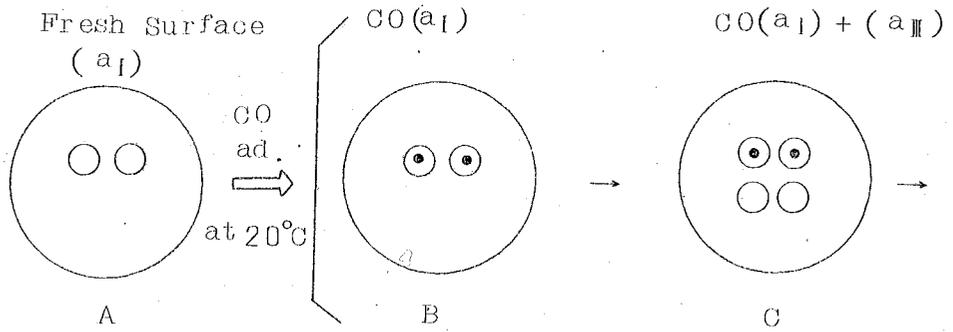
ここで、気相ガスを排気後、昇温を行うと、約100°Cで、Ⅲの状態のCOが脱離し(E)、さらに、>300°Cで、CO(a₁)がCO₂となつて脱離し、同時にⅢの吸着点は消滅する。

メタノールの吸着では、Iのみの表面(G)に、室温で吸着させると、Iに吸着する(H)。この状態は、COとの比較から、恐らく強吸着状態であろう。

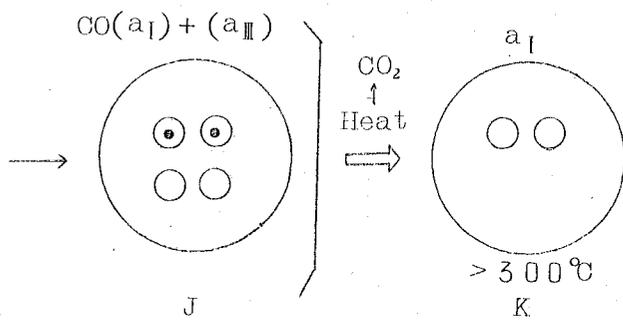
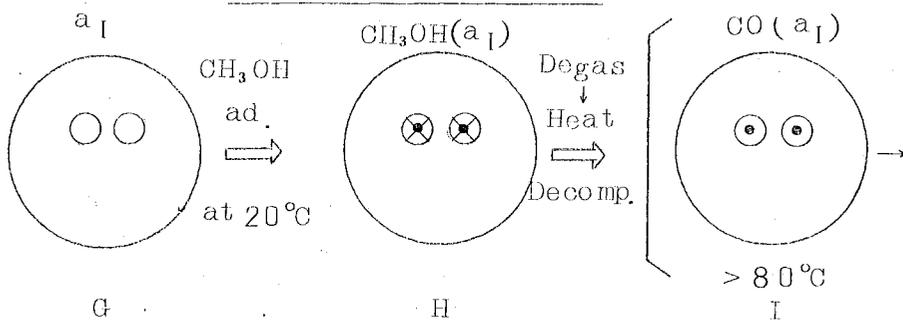
ここで、注意すべきは、このHの段階では、いまだⅢの点は生成されていないことである。

活性点Ⅲは、昇温反応により生じたCO(a₁)により、初めて生成する(J)。しかし、すでに、気相にメタノールは存在しないため、Ⅲの点は、空のまま表面に存在している。300°C以上の温度では、CO(a₁)は、CO₂として脱離し、同時にⅢも消滅することは

CO 吸 着



CH₃OH 吸 着



CO の場合と同じである。

以上の吸着—昇温（反応）脱離による吸着点または活性点の変化の様子から、次のようなことが推察されよう。

(i) E（またはJ）の段階で室温に下げ、新たにメタノールを吸着させたときの脱離スペクトルが図7.4である。今、Eの表面を別の方法、例えば、150°C 内外の温度で、メタノールを気相接触分解（ $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ ）させ、同一温度で排気してやれば、Eに等しい表面がえられるはずである。

このように処理を行つた時のメタノールの昇温反応脱離スペクトルを図7.8に示した。図7.4と一致し、上の予想が確かめられた。

(ii) Coverage と吸着状態について次のようなことがいえよう。

CO は、まず、Iの点に吸着し、続いてⅢの点に吸着するため、COの単独吸着では、Coverageの小さい場合には、 $\text{CO}(a_{\text{I}})$ のみが、また、Coverageの大きいところでは $\text{CO}(a_{\text{I}}) + \text{CO}(a_{\text{Ⅲ}})$ が存在する。このように、COではCoverageにより、吸着状態の現れ方が異なる。

これに反し、メタノールの場合には、吸着状態Iの分解反応によつて、初めてⅢが形成されるから、還元後のニッケル表面にメタノールを、室温で吸着させた場合には、Coverageによる吸着状態の種類の変化は、認められないはずである。実際、その変化は観測されなかつた（7.3）。

(iii) CO単独吸着の昇温脱離法では、Aの表面において、すでに吸着点IおよびⅢが存在していると仮定し、COはまず、強い吸着点Iに吸着し、ついでⅢに吸着するとしても、図7.5のスペクトルを説明することができる。

しかし、メタノールの昇温反応脱離法による結果との対応から、すでにのべてきたように、Ⅲの点は、 $\text{CO}(a_{\text{I}})$ により誘起されたも

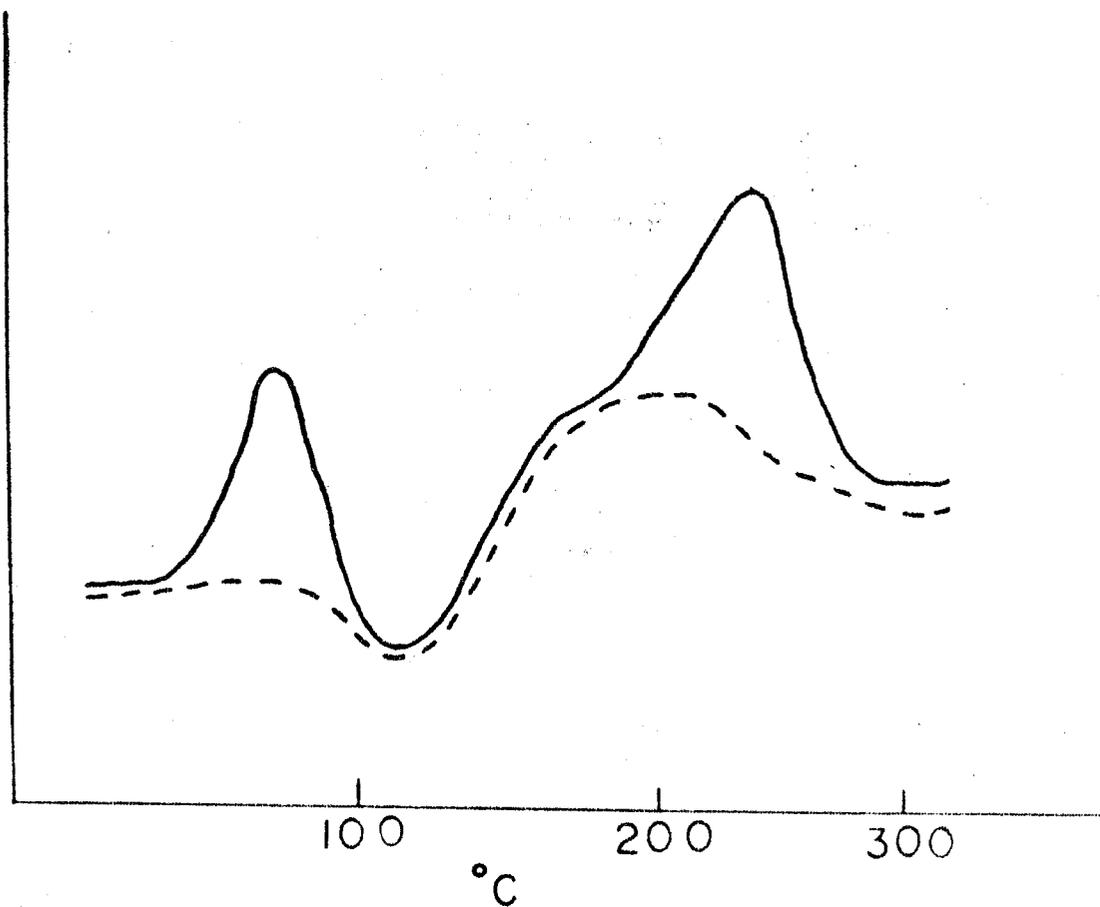


図7. 8 メタノールを200.°Cで分解後のニッケル表面でのメタノールの昇温反応脱離スペクトル

のとして理解すべきであるから、上の仮定は妥当ではない。

このことは、従来の昇温脱離法では、明かにされえなかつた吸着点または活性点の性質が、昇温反応脱離法によつて初めて明らかにされうることを意味していよう。

7.1でのべたYatesら¹⁰⁹⁾の赤外線吸収法により見出された複数個の吸着状態の一部は、強吸着のCOにより、誘起された吸着点によるものではないかと考えられる。

このような、一部の吸着により誘起された吸着点に吸着する状態を、ここでは、“induced adsorption”として、あらかじめ存在する吸着点に吸着する状態と区別されよう。

(iv) 以上の結果および考察から、メタノールのニッケル表面での吸着力の強さは、 $II < III < I$ とみられ、このうち、反応に有効な吸着状態は、Iの強吸状態ではなく、moderateな強さのIIIの状態であり、しかも、これは、“induced site”に吸着した状態であることがわかつた。

最近、吸着状態に関して、吸着熱が大きすぎても、また、小さすぎても反応には有効でなく、その中間の状態、つまりmoderateな状態が有効であるとする、いわゆる最適触媒論¹¹¹⁾の考えがあるが上の結論は、この考えと、この点では一致する。

しかし、反応に有効な吸着点が、“induced site”である点が異つている。

即ち、強吸着状態Iは、直接反応には寄与しないが、反応に有効な状態IIIを誘起すると言う点で重要な役割を果している。

なお、IIの“induced site”の役割については、本実験だけではなお不明の点が少なく、今後の解明が必要とされる。

以上のように、最初にのべた吸着についての3つの問題、(1)吸着状態の種類、(2)反応に有効な吸着状態、(3)吸着状態(吸着または活

性点)間の相互関係が、ニッケル-メタノール系について明かにされた。

その結果、メタノール分解反応に対するニッケルの触媒作用が、“induced catalysis”として、説明されることがわかった。

7.4.2 銅-メタノール系

図7.6のスペクトルは、ニッケルの場合にくらべ著しく異っている。

まず、 CO_2 として脱離してくるピークは、ニッケルのそれより約 80°C 低温側にシフトしているがこれは CO_2 またはそれを生成する表面吸着種の吸着力が小さいことを示している。

また、これを表面に残すように、 150°C で排気した場合のメタノールの脱離スペクトルに変化が認められず、さらに、 CO_2 の脱離ピークの大きさが、メタノールの吸着量に無関係に、ほとんど一定であることは、 CO_2 を生成する吸着種は、低温側の H_2CO および HCOOCH_3 を生成するメタノールの吸着状態または吸着点とは相互依存性がなく、別の吸着点と考えられる。

ニッケル上のメタノールの昇温反応脱離法では、反応の中間体である H_2CO は見出されなかつたが、Cuでは観測された。

これは、第四章でのべたように、 $\text{H}_2\text{CO}(a)$ のニッケルおよび銅に対する吸着状態の相違にもとづくものであろう。即ち、ニッケルでは、 $\text{H}_2\text{CO}(a)$ は、化学結合のような強い吸着力で吸着しているため、そのまま分解して CO となつて脱離するが、銅では、弱い吸着力で結合しているため、一部は脱離し、他は、表面で2量化して、 HCOOCH_3 を生成すると考えられる。

このように、銅表面上のメタノールの吸着状態は、 CO_2 を生成する状態(表面占有率は小さい)と、 H_2CO および HCOOCH_3 をへ

てCOに到る少くとも2種類考えられるが、これらの間の相互依存性は、ニッケルの場合と異つて、ほとんどないであろう。

なお、メタノールが、低温側のピーク中に見出されるが、これが、上の反応に有効と思われるメタノールの吸着点と区別される吸着点に吸着したものであるかと言う問題、あるいは、メタノールの吸着量により、低温側のピークの位置がシフトする原因などについては、現在の分析法では、ピーク内の各物質濃度の温度による変化が明らかにされないため、不明である。

今後、短時間で分析可能なマスマスクなどを装置に直結し、脱離物質を逐次分析する必要があるであろう。

最後に、従来、昇温（反応）脱離法では、気相がつねに排気されているため、平衡吸着あるいは反応中の吸着状態を再現しにくいと言う批判がなされてきたが、以上のニッケルおよび銅上のメタノールの昇温反応脱離法の結果から知られるように、室温での不可逆吸着物質の昇温による脱離物質は、いずれも、反応中の気相物質と一致し、さらに、昇温脱離法の結果は、反応の速度論的結果を矛盾なく説明することなどを考えると本章でのべたメタノールの不可逆吸着状態は、十分反応中の吸着状態を反映したものであると思われる。

第八章 総 括

以上第一章～第七章までの研究を総括する。

A. ニッケル-メタノール系

(1) ニッケル線に対して、水素は表面での吸着と金属内部への吸収を生ずるが、いずれの場合も解離した状態で存在し、全吸着量 n は次式の Langmuir 吸着式および解離吸収式の和で与えられる。

$$n = \frac{k_a K_a \sqrt{P}}{1 + k_a \sqrt{P}} + k_b K_b \sqrt{P}$$

(k_a, K_a, k_b および K_b は定数, P は水素圧)

吸着水素原子は、全表面の約 20% 占めるだけであり、吸収水素は、ニッケル内部でほとんど自由に運動している。

(2) ニッケル表面上のメタノールの吸着等温線はヒステリシスを示し、これまで提出されたいずれの吸着等温線にもあてはまらないが、吸着および脱離等温線から可逆および不可逆吸着したメタノールを分離した結果、可逆吸着量 n_r は

$$n_r = \frac{N - \alpha n}{N - \alpha(n_r' + n_i^{\circ})} n_r'$$

(N, α および n_i° は定数, n_r' は脱離等温線での可逆吸着量)。

可逆吸着等温式は

$$n_r = \frac{(N - \alpha n_i) \vec{K}_r P}{1 + \vec{\beta} \vec{K}_r P}$$

($\vec{\beta}, \vec{K}_r$ は定数, n_i は不可逆吸着量)。

で与えられ、拡張した Langmuir 式に適合する。

さらに、 α およびみかけの微分吸着熱の温度変化から、メタノールの吸着状態には、可逆吸着である物理吸着と、2種類の不可逆吸

着状態の少くとも3種類存在する。不可逆吸着状態は、比較的低温で支配的な強い吸着と、高温で生ずる $\text{CH}_3\text{O}(a) + \text{H}(a)$ の解離した状態が存在し、後者の吸着熱は温度上昇とともに減少する。

(3) ニッケル表面上でのメタノール分解反応は誘導期間が存在し、主生成物は一酸化炭素と水素で、高温および反応後期で数%の炭酸ガスおよびメタンが生成する。反応の初期速度は次式で与えられる。

$$r_o = \frac{aP_m}{(1 + b\sqrt{P_m})^2} \quad (a, b \text{ は定数})$$

また、水素および一酸化炭素の添加により反応速度はそれぞれ増加および減少する。

(4) ニッケル表面上で、メタノールと重水素との交換反応はすみやかに進行し、交換生成物は CH_3OD のみである。

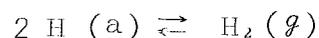
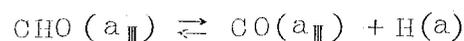
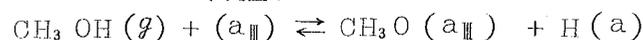
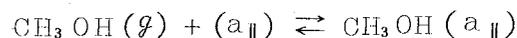
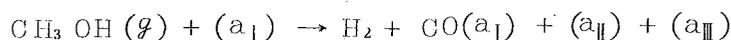
(5) ニッケル表面上のホルムアルデヒドの単独分解の反応速度はメタノールよりはるかに速く、生成物は一酸化炭素と水素である。初期速度式は次式で与えられる。

$$r_o^f = \frac{k_f K_f P_f}{1 + K_f P_f} \quad (k_f \text{ および } K_f \text{ は定数})$$

(6) ニッケル表面上のメタノールの化学吸着点は少くとも3種類存在し、吸着点Ⅰは最も強く吸着する点でこの点での吸着メタノールは一酸化炭素と水素に分解するが、一酸化炭素はそのまま気相に脱離せず、高温において不均化反応を生じ、炭酸ガスとして脱離する。吸着点Ⅱは最も弱い吸着点である。吸着点Ⅲは吸着点Ⅰに吸着したメタノールの分解により生成した一酸化炭素により誘起されて新たに反応中に生じた点で、吸着の強さはⅠとⅡの間にあり、この点に吸着したメタノールがメタノールの定常的分解反応に寄与する。

以上(1)~(6)から、ニッケル表面におけるメタノールの分解反応は次の機構により進行する。

ここで、 a_I 、 a_{II} および a_{III} は、それぞれ(6)でのべた吸着点 I、II および III を表す。



定常的メタノール分解反応の律速段階は $\text{CH}_3\text{O}(a_{II}) + \text{H}(a) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(a_{III}) + \text{H}_2(g)$ にある。また、反応の活性点は先行する強吸着した一酸化炭素により誘起されて生じた点で、その作用は“induced catalysis”として説明される。

B. 銅—メタノール系

(1) 銅表面でのメタノール分解反応の生成物は、水素以外では、初期にホルムアルデヒド中期にギ酸メチル、後期に一酸化炭素が生成し、メタノールよりホルムアルデヒド生成への初期速度は次式で与えられる。

$$r_0 = \frac{k_{KP}}{1 + KP} \quad (k \text{ および } K \text{ は定数})$$

(2) 銅表面において、メタノールと重水素との交換反応は生じない。また、メタノール d_1 (CH_3OD) の分解では、反応初期に生成されるギ酸メチル中に重水素化ギ酸メチルは存在しない。

(3) 銅表面上の吸着メタノールの C—O 伸縮振動及び赤外線吸収ビー

クの吸収帯は液体メタノールのそれとほぼ同じであり、メタノールの吸着状態は非解離状態である。

(4) 銅表面において、ホルムアルデヒドは、2分子反応を起してギ酸メチルを生成する。反応初期速度は次式で与えられる。

$$r_0 = \frac{k (KP)^2}{(1 + KP)^2} \quad (k, K \text{ は定数})$$

また、ホルムアルデヒドは重水素と交換しない。

(5) 銅表面上で、ギ酸メチルは一酸化炭素と水素に分解し、分解初期速度は次式で考えられる。

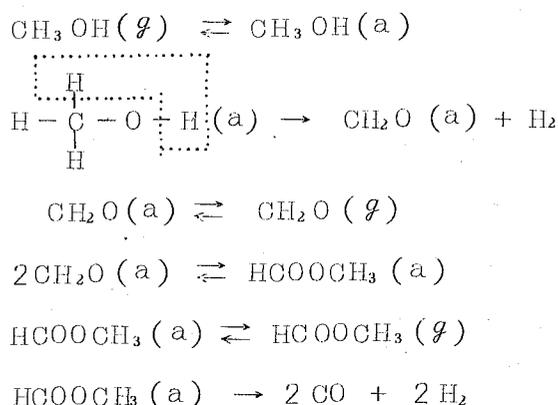
$$r_0 = \frac{kKP}{1 + KP} \quad (k \text{ および } K \text{ は定数})$$

ギ酸メチルと重水素との交換は銅表面上ではすみやかに進行するが、ギ酸メチル中の水素原子間の交換性に対する差は見出されない。

(6) 銅表面上のメタノールの化学吸着点は少なくとも2種類あり、1つは炭酸ガスを生成する点で他は、ホルムアルデヒドに分解しメタノールの定常的反応に寄与する点と考えられる。

しかし、これら2つの吸着点間に相互依存性は存在しない。

以上(1)~(6)より、銅表面上のメタノール分解反応は、次の機構により進行する。



このように、メタノール分解反応に対するニッケルおよび銅表面

の撰択性の最も大きな相違はホルムアルデヒドの反応性の相違にある。

ニッケル—銅合金表面上のホルムアルデヒドの反応では、全合金組成に対して一酸化炭素とギ酸メチルが生じ、みかけ上 Dowden の d 一帯説により上の撰択性の相違は説明されない。

しかし、表面の酸化還元の活性化処理のくり返しとともにギ酸メチルの生成割合が増し、これは表面における銅割合が上の処理により増加するためであることが速度論的および電子線回折法によりわかり、一般に、合金触媒表面組成はバルク組成と一致しないことが結論された。

文 献

- 1) P. K. Frolich, M. R. Fenske and D. Quiggle, Ind. Eng. Chem., 20, 694 (1928).
- 2) P.K. Frolich, M.R. Fenske and C.A. Southwick Jr., Ind. Eng. Chem., 20, 1327 (1928).
- 3) D. S. Cryder and P. K. Frolich, Ind. Eng. Chem., 21, 867 (1929).
- 4) M. R. Fenske and P. K. Frolich, Ind. Eng. Chem., 21, 1052 (1929).
- 5) T. R. Huffman and B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem., 21, 1056 (1929).
- 6) P. K. Frolich, M. R. Fenske and D. Quiggle, J. Am. Chem. Soc., 51, 61 (1929).
- 7) P. K. Frolich, M. R. Fenske, L. R. Perry and N. C. Hard, J. Am. Chem. Soc., 51, 187 (1929).
- 8) G. Hüttig and A. Meller, Chim. Ind. Special, No. 788—92 (1933).
- 9) O. Kosteliz, G. F. Hüttig and H. Kittel, Z. Elektrochem. 39, 362, (1933).
- 10) G. F. Hüttig, K. Strial and H. Kittel, Z. Elektrochem. 39, 368 (1933).
- 11) H. H. Storch, J. Phys. Chem., 32, 1743 (1928).
- 12) D. F. Smith and C. D. Hawk, J. Phys. Chem., 32, 415 (1928).
- 13) E. Audibert and A. Raineau, Ind. Eng. Chem., 20, 1105 (1928).
- 14) G. F. Hüttig and E. W. Weissberger, Siebert Festschr., 173 (1931).

- 15) J. C. Ghosh and J. B. Baksi, *Quat. J. Indian Chem. Soc.*, 3, 415 (1926).
- 16) P. Y. Ivannikov and A. V. Zherko, *J. Appl. Chem. (USSR)*, 6, 1148 (1933).
- 17) J. F. Eversole, *PT., U. S.* 2010427 (1933).
- 18) M. S. Platov, V. I. Tomilov and E. V. Tur, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 7, 1803 (1937).
- 19) J. O. Punderson, *PT., U. S.* 2939883 (1960).
- 20) M. Paty and R. Barrans, *Compt. rend.*, 236, 1286 (1953).
- 21) H. Tropsch and A. Schellenbery, *Abhandl. Keutniss Kohl*, 7, 13 (1925).
- 22) H. Adkins and P. D. Perkins, *J. Phys. Chem.*, 32, 221 (1928).
- 23) J. B. Senderens, *Compt. rend.*, 192, 1335 (1931).
- 24) J. C. Balaceanu and J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges.*, 60, 476 (1952).
- 25) E. Charles and P. Robinet, *PT., U. S.* 2504497 (1950).
- 26) Societe des produits Chimiques de Clamecy, *PT.* 1000505 (France).
- 27) F. S. Fawcett and B. W. Howk, *PT., U. S.* 2744151 (1956).
- 28) H. Dohse, *Z. Physik. Chem.*, B8, 159 (1930).
- 29) 田村, 志田, *物理化学の進歩*, 16[4], 71 (1942).
- 30) P. W. Darby and C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 832 (1957).
- 31) E. Peytrol, *Compt. rend.*, 165, 703 (1917).
- 32) S. Hasegawa, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 19, 141 (1945).

- 33) M. N. Danchevskaya, G. P. Panasyuk and N. I. Kobozev, Zhur. Fiz. Khim., 35, 2125 (1961).
- 34) M. N. Danchevskaya, N. I. Kobozev and Yu. V. Moiseev, Zhur. Fiz. Khim., 36, 2176 (1962).
- 35) E. W. R. Steacie and E. M. Elkin, Proc. Roy. Soc. (London), A142, 457 (1933).
- 36) E. W. R. Steacie and E. M. Elkin, J. Am. Chem. Soc., 58, 691 (1936).
- 37) I. E. Adadurov and P. D. Didenko, J. Am. Chem. Soc., 57, 2718 (1935).
- 38) G. M. Schwab and Elley-Schwab-Agallidis, Naturwissenschaften, 31, 322 (1943).
- 39) D. A. Dowden, J. Chem. Soc., 242 (1950).
- 40) 宮崎, 安盛, 日本化学雜誌, 85, 415 (1964).
- 41) A. Sieverts, Z. Physik. Chem., 77, 591 (1911).
- 42) J. Smittenberg, Rec. Trav. Phys., 53, 1065 (1934).
- 43) M. H. Armbruster, J. Am. Chem. Soc., 65, 1043 (1943).
- 44) A. Matsuda, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 5, 71 (1957).
- 45) A. S. Porter, Discuss. Faraday Soc., 8, 161 (1950).
- 46) 菅, 伊豆, 触媒, 4, 28 (1948).
- 47) O. Beek and A. W. Ritchie, Discuss. Faraday Soc., 8, 161 (1950).
- 48) T. Kwan, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1, 81 (1949).
- 49) O. Beek, Advances in Catalysis; 2, 151 (1950).
- 50) G. C. A. Schuit, Chem. Weekblad, 47, 453 (1950).

- 51) C. F. Fryling, *J. Phys. Chem.*, 30, 818 (1926).
- 52) 衣山, "触媒化学" (化学增刊号) 化学同人 (1957) P. 15
- 53) J. Horiuchi, G. Okamoto and K. Hirota, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, 29, 223 (1936).
- 54) L. H. Germer and A. V. MacRae, *J. Chem. Phys.* 37, 1382 (1962).
- 55) G. Wranglen, *Acta Chem. Scand.*, 9, 661 (1955).
- 56) I. Uhara, et. al., *J. Phys. Chem.*, 67, 996 (1963).
I. Uhara, et. al., *J. Phys. Chem.*, 66, 1374 (1962).
- 57) 宮崎, 安盛, *日本化学雑誌* 10, 1033 (1965).
- 58) 有井, "固体による気体の吸着" 盈科舎 (1943) P. 58
- 59) N. Avgul, *Zhur. Fiz. Khim.* 26, 977 (1952).
- 60) J. J. Kipling and D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.*, 834 (1957).
- 61) R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, 37, 2094 (1962).
- 62) 有井, *理研暈報* 13, 1439 (1934).
- 63) K. S. Rao, *J. Phys. Chem.*, 45, 517 (1941).
- 64) G. Blyholder and L. D. Neff, *J. Catalysis*, 2, 138 (1963).
- 65) S. Brunnauer and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 310 (1937).
- 66) S. Brunnauer and P. H. Emmett, *ibid*, 59, 1553 (1937).
- 67) J. R. Anderson and C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 966 (1955).
- 68) I. Yasumori, T. Nakamura and E. Miyazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1372 (1967).
- 69) E. Miyazaki and I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Japan*,

- 40, 2012 (1967).
- 70) I. Yasumori, S. Ohno and E. Miyazaki,
Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 769 (1967).
- 71) I. Brihta and P. Luetic, Croat. Chem. Acta,
29, 419 (1957).
- 72) E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc. (London),
A127, 314 (1930).
- 73) J. Pritchard, R. V. Culver and F. C. Tompkins,
Surface Activity, 2, 243 (1958).
- 74) F. Bloyaert and J. C. P. Mignolet, J. chim. phys.,
54, 53 (1957).
- 75) R. P. Eischens, S. A. Francis and W. A. Pliskin,
J. Phys. Chem., 60, 194 (1956).
- 76) R. V. Culver and F. C. Tompkins, "Advances in Cataly-
sis", 11, 107 (1959).
- 77) R. P. Eischens and W. A. Pliskin,
"Advances in Catalysis", 10, 14 (1958).
- 78) R. G. Greenler, J. Chem. Phys., 37, 2094 (1962).
- 79) G. Blyholder and L. D. Neff, J. Catalysis, 2, 138 (1963).
- 80) 広田, 近藤, 中井, 笛木, 大滝, 日化誌 80, 13 (1959).
広田ら, *ibid.* 1215 (1959).
- 81) 広田, 中井, 日化誌, 80, 701 (1959).
- 82) K. Hirota, K. Kuwata and Y. Nakai, Bull. Chem. Soc.
Japan, 31, 861 (1958).
- 83) 内藤 "赤外線吸収スペクトル" (化学の領域増刊)
南江堂 P.136 (1963).
- 84) ポーリング著, 小泉訳, "化学結合論" 共立出版, P.249 (1963).

- 85) D. N. Sen, S. Mizushima, C. Curran and J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., 77, 211 (1955).
- 86) R. P. Eischens and W. A. Pliskin, "Advances in Catalysis", 9, 662 (1957).
- 87) N. F. Mott and H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys" (Clarendon Press, Oxford, 1936).
- 88) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 69, 542 (1947).
Proc. Roy. Soc., A196, 343 (1949).
- 89) O. Beek, Rev. Mod. Phys., 17, 61 (1945). Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950).
- 90) G. M. Schwab, Disc. Faraday Soc., 8, 166 (1950).
- 91) P. W. Reynolds, J. Chem. Soc., 265 (1950).
- 92) G. Rienäcker and E. Bommer, Z. Anorg. Chem., 242, 302 (1939). *ibid*, 257, 41 (1948).
- 93) G. M. Schwab and W. Brennecke, Z. Phys. Chem., 24, 393 (1933). G. M. Schwab, Ber. Deutsche Chem. Gesell., 12, 1128 (1943).
- 94) R. T. Best and W. W. Russell, J. Am. Chem. Soc., 76, 836 (1954).
- 95) W. K. Hall and P. H. Emmett, J. Phys. Chem., 63, 1102 (1959). *ibid*, 62, 816 (1958).
- 96) 山科, H. E. Farnsworth, 触媒, 4, 312 (1962).
- 97) T. Takeuchi and D. Miyatani, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 58 (1967).
- 98) 吉岡, "金属組織学" (コロナ社, 1963), P. 353.
- 99) B. V. Aller, J. Appl. Chem., 8, 168, 492 (1958).
- 100) K. Tamaru, "Advances in Catalysis," 15, 65 (1964).

- 101) S. Tsuchiya and T. Shiba, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1726 (1965).
- 102) G. Ehrlich, "Advances in Catalysis," 14, 256 (1963).
- 103) Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem., 67, 144 (1963).
- 104) A. C. Yang and C. W. Garland, J. Phys. Chem., 61, 1504 (1957).
- 105) Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem., 61, 2046 (1963).
- 106) 安盛, 大野, 触媒, 7, 265 (1965).
- 107) G. C. Bond, Catalysis by Metals, "Academic Press," (1962), P 98.
- 108) G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 34, 29 (1961); T. A. Delchar and G. Ehrlich, *ibid*, 42, 2686 (1965).
- 109) J. T. Yates and C. W. Garland, J. Phys. Chem., 65, 617 (1961).
- 110) 安盛, 化学と工業, 19, 114 (1966).
- 111) A. Balandin, "Advances in Catalysis," 10, 120 (1958).
J. Fahrenfort, L. L. Van Reijen and W. M. H. Sachtler, Proceedings of the Symposium on the Mechanism of Heterogeneous Catalysis, 1959, at Amsterdam.

謝 意

終りに臨み，本研究に対し，終始あたたかい御指導，御助力下さいました東工大理学部化学科安盛岩雄助教授に厚くお礼申し上げます。

また，種々の御援助，御討論いただきました同じく志田正二教授にお礼申し上げます。

さらに，化学科安盛研究室の加部，大野，高谷（現東工試），井上，平林，門馬の諸氏ならびに田中郁三教授をはじめ，東工大物理化学教室の皆様にも種々御助力いただきました。あわせて謝意を表します。

また，質量分析をお引受け下さった東工大研究協力課桜井氏，赤外線吸収法に御援助いただいた東工大資源研兎島研究室および化学科有機化学教室の皆様にもお礼申し上げます。

最後に，電子線回折その他に御便宜を計られました新潟大学工学部中田和夫教授，相沢技官に感謝いたします。