



Title	蟻酸の接觸分解に對する觸媒表面陰性原子の效果
Author(s)	管, 孝男; KWAN, Takao; 川口, 眞宏 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 6, 25-27
Issue Date	1950-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22410">https://hdl.handle.net/2115/22410</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P25-27.pdf



## 蟻酸の接觸分解に對する觸媒表面陰性原子の效果\*)

The Rate of Contact Decomposition of Formic Acid in the  
Presence of Halogen Coated Nickel Catalysts.

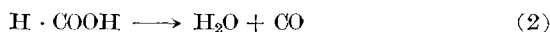
管 孝 男, 川 口 眞 宏  
Takao Kwan and Masahiro Kawaguti

### 緒 言

著者の一人は、先にニッケルの表面を薄い硫化物層で覆つた觸媒を用ひて、アセトンの水素添加速度をいろいろな狀況の下に觀測し、この觸媒が白金型の電離水素分子を中間體とする機構をとることを見出した<sup>1)</sup>。ニッケル觸媒の中性水素原子を中間體とする機構から、この機構へのうつり變りは既に屢々述べたとほり、觸媒面に於ける陰性原子がその固體觸媒の仕事函數を増大させることにより被水素添加物たるアセトンのカルボニル基との間に電離水素分子を安定に存在させるためである。

セレンを被覆したニッケル觸媒がアセチレンの重合を抑制しその部分的水素添加によるエチレンを好収率であたへること<sup>2)</sup>、又陰性度の異なる一列のハロゲン原子を被覆させたニッケル觸媒によるイソプロピルアルコールの脱水素反應速度が、陰性度増大とともに大きくなること等は<sup>3)</sup>このやうな機構をとるとして合理的に説明せられる他の水素接觸反應の例である。イソプロピルアルコールの脱水素反應速度に就ては、中間體が電離水素分子のやうな正の荷電體であれば觸媒面の陰性原子との間にクーロム引力が働いて、臨界系の位置エネルギーが變り従つてその陰性度に應じて夫々異つた速度を生ずるがその速度は一般的に陰性度の増大とともに大きくなるとは云へない。この點に關する反應速度論的な考察は前報<sup>3)</sup>に述べたとほりでここでは詳述しないが、臨界系の坐るべき場所が空白に近い場合は、中間體の位置エネルギー低下とともに速度は増すし、一方中間體がその場所を殆んど占有して居る場合は逆に減少することが示される。イソプロピルアルコールの脱水素反應に伴つておこる脱水反應の速度は後者に適合することが認められたが、被覆觸媒に對する水の吸着が極めて低壓で飽和に達すること<sup>4)</sup>からも確からしいものと思へる。

蟻酸は金屬觸媒又は酸化物觸媒存在の下に、次の反應を夫々特有の速度ですすめることはよく知れて居る。



\*) 觸媒研究所報告 第 41 號

1) 管; 理研彙報 3 (1943) 163 及び「觸媒」1 (1945) 5

2) 管; 伊豆; 「觸媒」3 (1947) 6, 14, 21.

3) 管; 高崎; 同上 76

4) 管; 高崎; 近日發表

これ等反應の生成體は何れも水素又は水分子を含んで居るが、ハロゲンを被覆させたニッケル觸媒を用ひ、夫々認め得る速度で反應が進行するならば、各ハロゲンの陰性度とその接觸反應速度との關係に就て、アルコールの脱水素又は脱水反應に於けると同様の豫測がなされ得る。即(1)式によつてあらはされる脱水素反應の機構が、電離水素分子を中間體とするものであれば、その速度は觸媒面に被覆されたハロゲンの陰性度に應じて變つてくる筈であり、又(2)若しくは(3)の脱水反應に於て中間體である水分子が觸媒へ強く吸着して表面を占有するならば、それ等の速度は陰性原子の陰性度増大とともに減少するであらう。

このやうな豫測の下に陰性度の異なる鹽素、臭素及び沃素を被覆したニッケル觸媒を用ひて蟻酸の接觸分解速度を觀測した結果を報告する。

### 實 驗 方 法

反應は流動法による。即メスピペットを附した分溜管に蟻酸を入れ、コック及び毛管を経て反應管中へ滴々とおくり込む。蟻酸は豫熱管で氣化し所要溫度に保つてある觸媒層を通過しガス溜

觸 媒	反應溫度 °C	生 成 ガ ス		分解率 %
		CO <sub>2</sub> %	CO %	
Ni—Cl	300	50	0	79
	300	53	0	87
	250	47	8	77
	250	47	0	72
	200	48	1	50
	200	48	1	50
	250	48	1	77
	300	49	0	85
Ni—Br	300	42	0	89
	300	50	0	91
	250	50	0	50
	200	50	0	9
	225	50	0	33
Ni—J	250	46	0	22
	300	50	0	75
	250	50	0	23
	300	50	0	81
	250	50	0	25
	275	50	0	62

に入る。生成ガスはヘンペル型ガス分析器により主として一酸化炭素及び炭酸ガスの量に就いて測定される。觸媒はイソプロピルアルコールの分解反應に用ひたもの即ハロゲン化水素 1 cc N. T. P と 0.1 g の還元ニッケルとを 200°C で十數時間反應させたものを用ひた。ニッケル觸媒の表面積に関する知識から推定すればハロゲン化ニッケル一乃至二層程度の被覆である。蟻酸は市販最純のものを無水硫酸銅で乾燥し更に真空蒸溜を二回おこなつたものを用ひた。

蟻酸の流速は反應管中へ送られる液滴の數から調節をおこなひ、液態として 0.5 cc/hr 程度の下に反應させた。反應開始後逐次生成ガスを採取して分析をおこなひ、分析値が恒定で反應が定常的に進行して居ることを示すに及び蟻酸の送入を中止し反應溫度をかへて更に行つた。

### 結 果 及 び 考 察

實驗の結果を左の表示す。

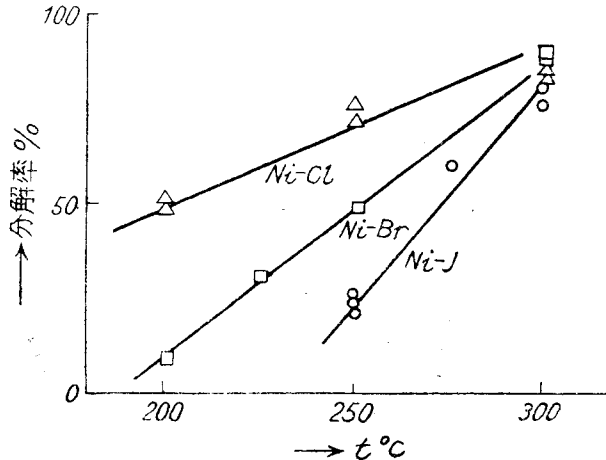
表の第一行は用ひた觸媒の種類、第二行は反

蟻酸の接觸分解に對する觸媒表面陰性原子の效果

應溫度，第三，四行は生成ガス中の炭酸ガス及び一酸化炭素の百分率を示す。

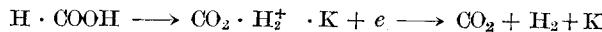
この表から直ちに明かなことは觸媒の種類如何を問はず生成ガス中の略 50% は炭酸ガスであり一酸化炭素は殆んど認められないことである。このことからこれ等の被覆觸媒は蟻酸の分解反應に於て實際的に(1) 式であらばされる脱水素反應のみを促進するといふことが云へる。<sup>\*)</sup>

そこで第五行には觸媒層に送られた蟻酸の量と生成ガスの量とから(1) の反應速度を蟻酸の分解率であらわした。この分解率を各觸媒に就いて比較すると次圖の如くなる。



即ち，脱水素反應の速度は鹽素を被覆した觸媒が最も大きく臭素，沃素を被覆したものがこれに次ぎアルコールの脱水素反應速度と同様に陰性原子の陰性度とともに反應速度増加が増大する。

従つてハロゲン被覆觸媒による蟻酸の脱水素反應の中間體は緒言で述べたやうに水素の荷電體であつて次の反應機構によつて



反應が進行するものと考へてよい。

ここに炭酸ガス分子及び觸媒 K に挟まれた電離水素分子が，律速素反應の原系であるか或は生成系であるかはわからないけれども，得られた實驗事實は臨界系の坐るべき場所がいずれの被覆觸媒に於ても殆んど空白である場合示すべき結果である。

要 約

陰性原子をニッケルに被覆させた觸媒の水素接觸作用が，電離水素分子を中間體とする白金型の機構をとるといふ著者の從來の研究成果を，ハロゲン被覆觸媒による蟻酸の接觸分解反應の速度論的研究にひろめて更にこれを確めた。

本研究に對し御助言をよせられた堀内所長に謝意を表する。

\*) ここに(2)の反應が著しく速かにおこり二次的に水性ガス反應  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$  の進行することも考へられる。然し乍ら Ni-J 觸媒を用ひ，一酸化炭素と水蒸氣の混合ガスを 300°C の溫度で通じたところこの反應は全くおこらないことを認めた。又生成ガスの組成の分析値から(3)の反應も進行して居ないことは明かである。