



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	觸媒化學討論會講演要旨
Description	講演要旨 Abstracts of "Conference on Catalysis"
Citation	觸媒, 8, 79-81
Issue Date	1952-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22441
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_P79-81.pdf



觸媒化學討論會講演要旨

昭和26年9月6日(木)~8日(土)の3日間、觸媒研究所講堂に於て、日本化學會並びに同北海道支部共催の下に、觸媒化學討論會を開催、6日、7日は午前9時より下記の如く各講演者により、觸媒化學各方面の問題がとりあげられ、それ等につき討論がおこなわれた。(司會：6日、管孝男氏、7日、堀内壽郎氏)出席者は60名位であつたが、打解けた雰囲気の中で、腹藏のない意見の交換がおこなわれ、各1時間の予定時間を超過するもの多く盛會であつた。8日は午前觸媒、低温科學兩研究所を見學の後、堀内壽郎氏の「接觸反應機構の解析に就て」と題する特別講演があり午後は札幌市近郊の茨戸湖に舟をりかへてリクリエーションをおこない、昨日までの討論を團樂に結んだ。

第1日

1. 炭酸ガス分子の三つの吸着型に就いて

(北大觸研) ○藤田勇三郎 管孝男

固体面に吸着した炭酸ガス分子が分子状であるか、酸素原子と一酸化炭素へのように部分的に解離吸着しているか、或は又相互に無關係な三原子に解離吸着しているかによつて、その等温吸着式は吸着率の少いところでは夫々次のようにあらわされる。

$$\theta \left. \begin{array}{l} \theta_2 \\ \theta_3 \end{array} \right\} = \frac{P}{Q_0} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{RT}} \quad (1)$$

$$\theta_2 \left. \begin{array}{l} \theta_3 \end{array} \right\} = \frac{P}{Q_0} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{RT}} \quad (2)$$

$$\theta_3 \left. \begin{array}{l} \theta_2 \end{array} \right\} = \frac{P}{Q_0} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{RT}} \quad (3)$$

ここに P , θ , $\Delta\epsilon$, Q_0 は平衡壓, 吸着率, 吸着熱, 恒數である。我々は實驗的に區別し得る上式の $P-\theta$ 關係に注目して、各種固体に對する炭酸ガスの等温吸着を實測し、 Ni , Co 等の金屬では(3)が、 CuO , Fe_2O_3 では(2)が、 Fe_2O_3 では(1)が夫々適合することを認めた。なお上式に従つて算出された吸着率 θ_{calc} と $B. E. T.$ 表面積と吸着量とから求められた θ_{obs} とは(3), (2)の場合は概ね一致するが(1)の場合は order さへもあわない。

2. ニッケル蒸着膜の研究(第1報)

結晶構造の電子廻折的研究

(電通研) ○織田善次郎 小野貞正

金屬蒸着膜の構造と觸媒活性との關係については從來様々な研究が行われているが、その結論は相互に異

つているように思われる。著者はこの點を確めるため Ni 蒸着膜に就いて先ずその生成條件と出來た膜の結晶構造との關係を電子廻折的に研究した。生成條件として蒸着時の瓦斯壓力, 蒸着ガラス壁の溫度, 膜の厚さ及び蒸着速度を撰び、これらの因子を適當に變えて種々の状態の膜を真空管内に封入したカバーガラス面上に作つた。

電子廻折寫眞の解析の結果、蒸着膜の結晶構造は條件により相當變り、上述の各因子の變化が結晶の生長に及ぼす影響について考察を加えた。

3. ニッケルに對する水素の

吸収速度に就いて

(北大觸研) 松田秋八

ニッケル線(徑0.1mm)に對する水素の“吸収速度”を壓 3×10^{-3} mmHg 近傍, 溫度 $200 \sim 360^\circ C$ で測定した結果、

i) 吸収速度は壓の平方根に比例すること

ii) 活性化熱は 7kcal であること

を認めた。我々はここで吸着水素原子がニッケル内部へ溶解する段階が律速的であるとして速度計算をおこない實測値と比較したところ、活性化状態のエントロピーが著しく小さいと解釋すべき結果を得た。

なお、室温附近に於ける水素の“吸収速度”は壓に比例するがここでは吸着が律速的になつているように思われる。

4. クロロホルムと鹽酸との Cl の交換反應

(クロロホルムの分解機構)

(北大觸研) 堀内壽郎 ○田部浩三

先にクロロホルムと重水との交換反應及びクロロホルムの分解反應の實驗結果に基づき、 $pH=3.0$ 以上に於ては溶液とクロホルムとの間に鹽素原子の交換反應が起り、それ以下では起らないことが理論的に豫言された。

この理論的豫言を實驗に問うため、放射性同位元素 Cl^{36} を含む鹽酸の水溶液に硫酸若しくは苛性ソーダの適當量を加えてその pH をいろいろな値にし、その水溶液とクロロホルムを室温で適當時間振盪した後クロロホルムを分離してその放射能を測つた。

その結果は理論的豫言を裏書き、空気が無いとき $\text{pH} > 3$ では上記の取扱いによつてクロロホルムは放射性を持つようになるが、 $\text{pH} < 3$ ではならない事が確證され、同時にこうして捕えられる鹽素の交換反應が空氣の存在によつて著しく影響される事が見出された。

5. 酸化亜鉛—酸化クロム系觸媒のメタノール分解活性

(東工試) 佐藤俊夫

混合比及び製法を異にする 10 數種の觸媒につき、 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ に於てメタノール分解率を流動法により測定し、同時に N_2 — BET 法により觸媒表面積を決定し、單位表面積あたりの活性度(比活性度)を求め觸媒間の比較を行つた。その結果、二三の例外を除き混合比が一定なる場合觸媒は略々同一の比活性度を持つことを見出し、これらの結果より過去の活性試験結果を批判した。

6. 酸化ニツケル—シリカ系重合觸媒の研究

(東工大) 斯波忠夫 ○尾崎 率

先に小泉は $\text{NiO} - \text{SiO}_2$ 系觸媒による C_2H_4 重合反應につき、物理吸着せる C_2H_4 が反應の活性點に移動する過程を律動的とする機構を提出し、反應速度論的には、各種の實驗結果を矛盾なく説明出來た。筆者等はこの點を別の角度から検討し、上記の機構を裏書すると思われる實驗結果を得た。即ちこの觸媒の眞空加熱温度を變化し、得られた觸媒の C_2H_4 重合活性を調べると、 230°C 附近より高温で處理したものは、温度と共に活性が増大する。一方又それ自體では全く活性のない NiO の C_2H_4 吸着能も、同温度以上の處理で増加する。この事實は C_2H_4 と同一學動を示す O の吸着による白土を含む混合觸媒についても確められた。更に C_2H_4 吸着能が H_2O の吸着により失われる事實及び觸媒活性に對する H_2O の毒作用の様態等より結論すれば 230°C 以上の處理により NiO から H_2O がとれて C_2H_4 の吸着點が出來、これが重合活性を増す原因となつている。換言すれば、初期吸着點の存在が反應の進行のために必要であつて、 NiO 表面はその一つを提供するものと考えられる。このことは小泉機構の如く、反應物質が活性點に到達するのに、一旦表面に吸着した状態を経由するとの機構により満足されるなお上記結論に對し小泉の主張「反應物質の吸着點と

活性點とは平行的に増減する」は矛盾するが小泉の實驗結果よりこの主張を結論するに當つて誤りのあることを指摘する。

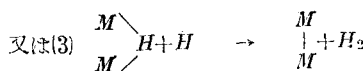
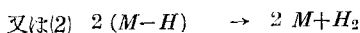
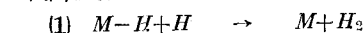
第 2 日

7. 表面素反應についての理論的研究

(第 1 報)

(東工大) ○安盛岩雄 志田正二

アルカリ金屬表面における水素原子の再結合反應について次の過程を律連段階としてポテンシャルエネルギー曲面を求めた。



但し M は金屬表面原子

Na 金屬 $[110]$, $[100]$, $[111]$, 面については (1) は (2) より小さい活性化エネルギーを與え (3) では H 原子が格子面内にあるとき、活性化エネルギーを要しない。

次に上の曲面に基づき Born, Golden 等の「遷移確率法」によつて反應速度常數を求めた。

反應系を一次的に扱い、トンネル効果を無視した結果は「活性化錯物法」による理論とよい一致を示すが更に

(1) 反應は原系、生成系の少數の状態間の遷移によつて進む、本反應では NaH 振動量子數 ($m=0$) から H_2 振動量子數 ($n=4$) への遷移が常温で支配的である。

(2) 「遷移確率法」は透過係數等の任意常數を含まず原系、及び活性化状態間の熱平衡假定が成立しない場合にも適用し得る利點を有する。

等の點が明らかにされた。

8. 微小白金電極による酸素の定量について

(北大應電) 望月政司

微小白金電極を用いてポーラログラフイックに、溶存している酸素濃度を測定する事は生物學に於ける酸素代謝研究の一方法として廣い應用範圍を持つている。

筆者は大脳等の酸素濃度の測定を行ひ一方、電壓電流曲線に於て、白金黒を附けた電極が、附けない電極に比し、一定の擴散電流を與えることを見出した。猶これら兩電極の差異は白金の觸媒作用によるものと考え、一應反應論的立場から考察を行ひ、定性的には比

較的よく實驗結果を説明しうる結果を得た。

9. 流動系接觸反應における擴散抵抗について

(名工大) 進藤益男 (北大工) 小林晴夫 ○久保田宏

流動法により氣相接觸反應を行う場合に、低温では觸媒表面上での純化學反應が律速的であつても、高温になるに従つて、擴散抵抗が反應抵抗の大きな割合を占めるようになって來ることが豫想される。著者等は恒溫恒壓、流動法による實驗結果を基礎にして、反應物の物質移動係數を parameter として、多成分系の定常的相互擴散速度表式と、純化學反應速度表式とを結合して有効反應速度を求める方法を提示した。一例として、著者等の行つた高壓に於ける NH_3 合成反應に於て、ある溫度域に於ける擴散抵抗の解析結果を示す。

10. 平壓流動法によるアムモニア合成觸媒の研究

(東 壓) 寺崎義男 ○永井信哉

アムモニア合成觸媒の諸性質を平壓、流動法で検討した結果に就てのべる。アムモニア合成觸媒の還元速度は混入物質によつて非常に左右され、それと性能との間にはつきりとした關聯性は認められない。原料ガス中に酸素を混入し、活性の低下を測定したが、耐熱性の異なるものでも大きな差は認められない。觸媒の耐熱性は原料鐵の純度その他によつて顯著な影響を蒙りその差は著しい。これは觸媒中の微量成分がその性能に大きな影響を興えている證と考へられる。

11. 鐵觸媒によるアムモニア分解反應と窒化鐵の形態との關係

(北大工) ○小林晴夫 西島治

鐵觸媒を用いたアムモニアの接觸分解反應に於ては或條件の下では觸媒表面上に窒化鐵を生成し反應が複雑になるために、多くの研究は窒化鐵を生成しない條件で行われている。吾々は二三の工業用鐵觸媒を用いて流動法によるアムモニア分解反應を行い、解析の結果、生成ガス中のアムモニア濃度により、反應様式が三つの形式に分類され、それ等相互間では不安定化を生じ徐々に轉移の起る事を認めた。これ等の形式を規定するアムモニア濃度は、Emmett 等がアムモニア、窒化鐵間の平衡の研究で見出した Fe , Fe_4N , Fe_3N の安定に存在する境界濃度に略一致した。この事より、アムモニア分解反應はアムモニア濃度により異つた構

造の觸媒表面で反應が進行していると推論した。

12. I.G.アンモニア合成鐵觸媒表面構造の研究

(北大觸研) 松井敏二

助觸媒として Al_2O_3 及び K_2O の微量を含有する鐵觸媒について X 線廻析的及び電子線廻析的研究の結果及び更に詳細な表面構造の解明のため、鐵單結晶及び Fe_3O_4 に覆われた鐵單結晶の透過法に依る電子線廻析的研究の結果を報告する。

即ち助觸媒として含有せられていた還元され難い酸化物 Al_2O_3 は常に Spinel 型酸化物 $FeAl_2O_4$ として存在する。即ち還元前に於いては $Fe_3O_4 + FeAl_2O_4$ の固溶體として還元後ではこれは $FeAl_2O_4$ として α - Fe 粒子を覆つて存在している。

X 線廻析的研究及び電子顯微鏡の觀察に依れば還元時の熱處理に依つても sintering されることなく反つて粒子は小さくなつて居るがこれは還元され難い酸化物 $FeAl_2O_4$ に起因するものと思ふ。更らに鐵單結晶を用いた透過法に依る電子線廻析的研究の結晶より spinel 型酸化物 $FeAl_2O_4$ と基地の α - Fe との orientation は α - $Fe(110) // FeAl_2O_4(111)$ 及び α - $Fe(111) // FeAl_2O_4(111)$ であることが推論される。

13. 銅-珪藻土觸媒の構造について

(日本化成) 丹羽丹

珪藻土へ銅をつけエタノールの脱水素反應の活性を測定すると銅の量が珪藻土に對し 10% 以内の所で觸媒中の銅の重量に對する活性が急速に増大し銅 5% の所では銅單觸に對して 80 倍以上にもなる。

この原因は珪藻土へ銅が二つの異なる附着のしかたをしており、第一のものは異常に小さく、おそらく薄膜とも考えられる附着のしかたをし、他は 100Å 程の直径を持つ素結晶として附着するためであると考えられる。この結論は次の實驗に基づくものである。

1. 熱處理により珪藻土の表面積をへらすとこの傾向が小さくなる。
2. 脱水素反應の活性化エネルギーは銅の少ない場合減少しない。
3. 大きな分子の水素添加反應ではかかる増大は見られない。
4. 還元速度が銅が少ない場合非常に遅くなる。猶電子顯微鏡及び X 線廻析の結果も以上の結論と一致した。