



Title	昭和29年度觸媒化學討論會記事
Description	討論會記事 Miscellany
Citation	觸媒, 11, 37-60
Issue Date	1955-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22465
Type	other
File Information	11_P37-60.pdf



昭和29年度觸媒化學討論會記事

会 期 昭和29年4月5日及び6日
会 場 東京工業大学
主 催 日本化学会・同 関東支部

1. 植物体シリカゲルの研究 (第1報)

植物体シリカゲルの構造

全 民 済 (東大生産技研)

稲藁、麦藁など SiO_2 にとも植物体を予め、水洗又は稀硫酸処理した後、適当な温度で加熱すると白色微粉末のシリカゲルを得る。そのX線粉末写真は約 4.2\AA に非常に拡散した1本の band をもつた典型的無晶形であつて、X線微小角散乱法によれば、平均粒子径は 180\AA (市販のシリカゲルでは 230\AA) である。演者は加熱温度によるX線構造の変化を、植物体シリカゲル及び市販シリカゲルについて詳細比較研究し、前者は後者と異なり、高温に於ても触媒としてかなりの活性をもつ所以を明らかにした。更に吸着法による真比重の測定、電子顕微鏡的観察をも行つた。

植物体シリカゲルの研究 (第2報)

アセトアルデヒドの気相酸化
触媒としての活性に就いて

高橋武雄・全民済・山本俊雄
(東大生産技術)

植物体シリカゲル触媒を充填した反応器中に、アセトアルデヒドと空気、又は種々の割合に混合せる酸素・空気を通じて反応を行い、生成する酢酸、 CO_2 及び過酸化物を定量した。その結果、植物体シリカゲル触媒は比較的低温に於て酸化触媒としてかなり大なる活性をもつてゐることを認め、殊に理論量より少々過剰の酸素量に於て反応率は最大を、少々不足の酸素量に於て酢酸生成量の最大をそれぞれ認めた。尚エタノールの気相酸化反応についても同様実験せる結果を述べる。

2. アルミナ触媒に関する研究

斯波忠夫・越後谷悦郎 (東京工大)

シリカゲル及びアルミナ触媒は、単独では炭化水素の接触分解反応に対して、活性が非常に小さくて混

合して始めて活性が現われることが知られ、その触媒作用は触媒の表面に存在するプロトンに起因するとされている。演者等は硝酸アルミニウムの水溶液にアンモニア水を加えて沈澱させて作つたアルミナ触媒を 500°C にて真空処理してエチレンの重合反応を 260°C で行つたところ、重合油の生成を認めたのでアルミナ触媒単独にてもオレフィン重合の活性があることに注目して研究した結果を報告する。

1) アルミナ触媒の調整

使用した沈澱アルミナ触媒に微量の不純物があるために活性を示したのではないかとの危惧があるので出来るだけ酸、アルカリ free な純粋なアルミナ触媒を得るために金属アルミニウムとイソプロピルアルコールとよりアルミニウムイソプロピレートを作り、これを真空蒸溜して伝導度用水にて加水分解した水酸化アルミニウムを 130°C にて乾燥したものを種々の温度にて真空処理したものを触媒として使用した。

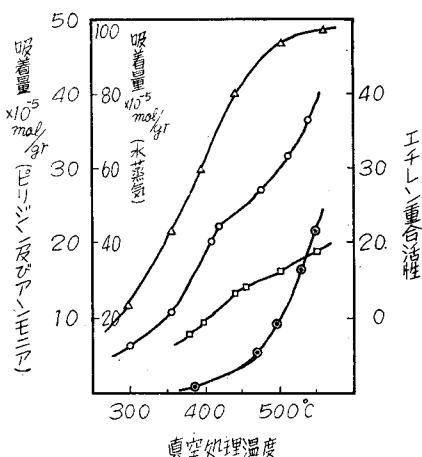
2) エチレン重合活性の発見

エチレンの重合反応は温度が高すぎると生成物の分解反応をも伴う可能性があるので 260°C を用いた。前記触媒の真空処理温度を 370°C から 550°C まで変化させて反応を行つたところ 370°C では活性を示さず、 470°C 附近より急激に活性が現われ 550°C になるとシリカ-アルミナ混合触媒に匹敵する位の活性を示す(第1図参照)。ただしシリカ-アルミナ混合触媒は 260°C の真空処理温度でも相当の活性を示す。

3) アンモニア、水及びピリジンの高温吸着

種々の温度で真空処理したアルミナ触媒に対するアンモニア、水及びピリジンの吸着をエチレン重合反応温度と同じ 260°C にて行い、その恒温吸着曲線を夫々求めた。アンモニアの場合は $1/10\text{ mmHg}$ に於ける吸着量と真空処理温度との関係を水及びピリジンの場合は 5 mmHg に於ける吸着量と真空処理温度との関係を求めた。これを第1図に示す。

ピリジンの吸着は、アルミナの生成する温度 400°C 附近よりその吸着量を著しく増加し、処理温度が高くなるにつれてその吸着量は重合活性の場合とは



第 1 圖

- 真空処理とエチレン重合活性との関係
- 真空処理温度とアンモニア吸着量との関係 (1/10 mmHg)
- 真空処理温度とピリジン吸着量との関係 (5.0 mmHg)
- △—△— 真空処理温度と水蒸気吸着量との関係 (5.0 mmHg)

ば似た曲線を示して増加し、480°C 附近以上の処理温度のアルミナに対するピリジン吸着量とエチレンの重合活性とはほぼ直線関係があることが分つた。尚ピリジン吸着の低圧部の吸着量はアンモニアの場合とほぼ同量であるのでアンモニア及びピリジンはアルミナ触媒の表面に対し、大体同じ吸着点に吸着するのではないかと考えられる。水の吸着量はこれに比し遙かに多い吸着量を示す。シリカ-アルミナ混合触媒に対する水の吸着量はアンモニアの吸着量よりも少ない。

4) アルミナ触媒に対するアルカリ添加の影響

更にアルミナ触媒に対するアルカリ添加の影響をエチレン重合反応によつて検討したところ、1.0% (重量) アルカリ (K₂CO₃) 添加により反応が殆んど停止することがみとめられた。

5) 水及びアンモニアによる被毒現象も検討中であるが、水はシリカ-アルミナ混合触媒には大して毒作用を呈しないが、アルミナ触媒には非常鋭敏である。

以上の実験事実から従来アルミナ触媒には酸性がないか又は非常に弱いとされていたが、これを500°C にて真空処理するとオレフィンの重合活性が現われ、これが塩基の吸着とはほぼ直線関係にあり且つアルカリ及びアンモニアによつてこの触媒が被毒されること

等よりアルミナ触媒にも高温真空処理によつて脱水される過程に於いて、シリカ-アルミナ混合触媒同様の反応に有効なプロトンが触媒表面に生成するのではないと推測される。

3. 三酸化バナジウムによるエチレンの水素添加反応速度

多羅間公雄・寺西士一郎・山口克 (京大工)

エチレンの水素添加反応における V₂O₃ の触媒作用を速度論的に研究した結果を報告する。

さきに発表した如く吾々は V₂O₃ による水素、エチレン、エタンの吸着速度及び平衡吸着量の測定を行い、第 1 表に示した如き結果を得た。

この吸着実験に用いたと同じ V₂O₂ によるエチレンの水素添加速度を静的方法で圧力変化を追跡することによつて測定した。その結果 400°C 以上でエチレンの水素添加が観測される程度の速さで起り、その初速度 V₀ は定性的乍ら

$$V_0 \approx k(P_{C_2H_4})^m \cdot (P_{H_2})^n \quad (m \approx n \approx 1) \dots \dots (1)$$

なる関係式で与えられることを知つた。見掛の速度恒数 k として

$$k = 31.9 \times e^{-23,000/RT} \quad 1/\text{min} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{g} (V_2O_3)$$

を得た。

このエチレン水素添加初速度をさきに測定した水素、エチレン夫々の吸着速度と比較するに、第 2 表の如く水素の吸着速度 V_{H₂} は水素添加速度 V₀ に比し 85~200 倍大で、一方エチレンの吸着速度 V_{C₂H₄} は V₀ よりむしろ遅いことを知る (第 2 表)。

この結果から 400°C 以上の温度における V₂O₃ によるエチレンの水素添加反応機構として、触媒表面に吸着されたエチレンと水素原子との表面反応を律速的であるとする機構、或いは吸着エチレンに水素が気相より衝突して反応する如き機構等は考えられず、逆に吸着した水素原子に気相よりエチレンが衝突して反応が起る過程を含む反応機構が考えられる。この反応条件における水素、エチレンの平衡吸着率は小であるから、互いの吸着に影響を及ぼし合うことは少ないとしてよく、又水素は 1 分間以内で殆んど平衡吸着量近くまで吸着されるのであるから、表面吸着水素原子濃度 [H-ads] は近似的に [H-ads] × √(K_{H₂} P_{H₂}) (K_{H₂}: 吸着平衡恒数) の如く表わしう。従つて吸着水素原子対に気相からエチレンが衝突して反応する過程を律速段階とすれば、水素添加速度は

第 1 表 V_2O_3 による吸着実験結果

ガス吸着の型式	吸着速度式 等温式	温度 (°C) (壓力範圍 mmHg)	k 1/mmHg·min	r 1/min	K 1/mmHg	k' 1/min	S mole/g
H_2 1 site-1atom 解離	$\frac{dV_S}{dt} = kPS \left(\frac{S-V_S}{S} \right)^2 - rS \left(\frac{V_S}{S} \right)^2 - k'V_S$	350 300 200 (200~500 mmHg)	2.74×10^{-4} 8.81×10^{-5} 1.85×10^{-5}	6.16×10^{-3} 4.56×10^{-4} —	4.45×10^{-2} 1.93×10^{-1}	2.40×10^{-3} 1.52×10^{-3}	5.02×10^{-5} 3.65×10^{-5}
C_2H_4 2 site-1 molecule 不解離	$\frac{d\theta}{dt} = kP(1-\theta) - r\theta \frac{\theta}{1-\theta} = KP$	400 372 325 278 (190~740 mmHg)	2.03×10^{-6} 1.30×10^{-6} 7.50×10^{-7} 3.09×10^{-7}	3.04×10^{-3} 1.69×10^{-3} 7.74×10^{-4} 2.38×10^{-4}	6.67×10^{-4} 7.72×10^{-4}		4.13×10^{-5} 4.45×10^{-5}
C_2H_6 2 site-1 molecule 不解離	$\frac{\theta}{1-\theta} = KP$	300 250 200 (200~300 mmHg)			1.32×10^{-5} 2.20×10^{-5} 3.50×10^{-5}		4.02×10^{-5}

第 2 表 V_2O_3 による水素添加初速度と吸着初速度との比較

温度 °C	P_{H_2} mmHg	$P_{C_2H_4}$ mmHg	V_0 mole/min·g	V_{H_2} mole/min·g	$V_{C_2H_4}$ mole/min·g	V_0 : 水素添加初速度 V_{H_2} : 水素吸着初速度 $V_{C_2H_4}$: エチレン吸着初速度
550	334.5	180.0	2.18×10^{-6}	1.85×10^{-4}	1.32×10^{-7}	
500	289.9	156.2	4.12×10^{-7}	8.63×10^{-5}	7.20×10^{-8}	
450	340.9	181.9	2.89×10^{-7}	4.64×10^{-5}	4.99×10^{-8}	
400	343.8	183.5	9.48×10^{-8}	1.95×10^{-5}	2.85×10^{-8}	

第 3 表 $V_2O_3-\alpha-Al_2O_3$ による水素添加初速度と吸着初速度との比較

温度 °C	P_{H_2} mmHg	$P_{C_2H_4}$ mmHg	V_t mole/min·g (V_2O_3)	V_{H_2} mole/min·g (V_2O_3)	$V_{C_2H_4}$ mole/min·g (V_2O_3)	V_t : 見掛の水素添加初速度
448	2.19	8.22	1.195×10^{-5}	0.252×10^{-5}	0.131×10^{-5}	
400	10.35	10.23	2.48×10^{-5}	0.521×10^{-5}	0.068×10^{-5}	
400	2.30	8.60	1.00×10^{-5}	0.117×10^{-5}	0.057×10^{-5}	
355	2.20	8.22	0.852×10^{-5}	0.0442×10^{-5}	0.011×10^{-5}	

$$V_0 = k_0 K_{H_2} P_{H_2} \cdot P_{C_2H_4}$$

となり、定性的乍ら (1) 式の関係を満足する。勿論吸着水素原子とエチル基との表面反応過程を律速的とする機構によつても同様な速度式が得られ、この実験結果のみではどちらの機構が妥当であるか決定出来ないが、前述の機構がより妥当の様に思われる。

次に、より定量的に本反応を研究するために α - Al_2O_3 を担体としたより活性の大なる V_2O_5 触媒を用いて水素添加反応速度を測定した。又この触媒による水素、エチレンの吸着速度をも測定したが、第 3 表の如く見掛の水素添加速度 V_t よりもエチレンの吸着速度 $V_{C_2H_4}$ は 1/10 ~ 1/80 程度に小である。しかしこの触媒で観測された水素の吸着速度 V_{H_2} も V_t より僅か小であつた。この様な水素、エチレンの吸着のために起る圧力変化を考慮に入れて見掛の水素添加速度に補正を施し、エチレン、水素添加の初速度 V_0 を求め、これについてエチレン分圧、水素分圧の影響を検討した結果、エチレン分圧に対しては 1 次、水素分圧に対しては圧力高い範囲で 1/2 より僅か高次で、低圧範囲で約 1/3 程度の次数であることが判つた。

種々の反応型式に従つて得られる速度式によつて、この結果に検討を加えた結果、次の両式が実験結果に適合し、僅か (2) 式の方が適合度が良かった。

$$V_0 = k(\theta_{iH} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}) P_{C_2H_4} \dots\dots\dots (2)$$

$$V_0 = k(\theta_{iH}^2 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}) P_{C_2H_4} \dots\dots\dots (3)$$

ここに $k = \alpha S k_0$

k_0 : 律速過程の速度恒数

S : 触媒表面積

α : 単位の換算係数

θ_{iH} : 触媒表面に最初から存在する水素原子の量に相当する吸着率

この結果より吾々はこの触媒によるエチレン水素添加反応の機構は吸着水素原子又は原子対に気相エチレンが衝突して反応する過程を律速的とするもので、しかもこの触媒表面には水素分圧により影響をうけない吸着水素が最初から僅か乍ら存在し、それが一部反応に関与していると考えた。

4. ホブカリット触媒の低温酸化作用に関する研究

齋藤 弘太郎 (名大工)

酸化銅、酸化マンガンを主成分とするホブカリット触媒は常温附近に於て一酸化炭素を酸化する能力を

有し、低温酸化触媒の最も代表的なものの 1 つであるが、その作用機作に関しては未だ定説がない。この問題を明かにするために、演者がこれまで行つて来た実験結果を綜括し、酸化マンガン単独の場合と比較し乍ら作用機作を検討した。

三二酸化マンガンに対する酸化銅混合効果

酸化マンガン接触酸化能に対する酸化銅混合の影響は Mn_2O_3 に於て特に顯著であるが、吸着実験の結果からは、表面積、細孔容積、酸素吸着速度には殆んど影響しないことが判つた。よつて予め 100° ~ 300°C の種々の温度で前処理をした Mn_2O_3 - CuO の等量混合物 0.5 g を 100°C に保つておき、之に先ず $CO-N_2$ 混合ガスを一定量流して生成する CO_2 濃度の時間的变化を熱伝導法により測定し、次いで、この部分的に還元された触媒に、同じ温度で $CO_2-O_2-N_2$ 混合ガスを通して CO 接触酸化を行わせて同様な測定を行い、之を Mn_2O_3 単独の場合と比較すると、次の点に於て相違している。

(1) 混合触媒では触媒前処理温度は触媒還元にも、接触酸化にも殆んど影響がない。之に反し Mn_2O_3 触媒では触媒前処理温度が両者に対し顯著な影響を及ぼす。

(2) 混合触媒では一部還元された触媒が接触酸化の定常状態に達するのが極めて速かであるのに対し、 Mn_2O_3 触媒では若干の時間を要する。

混合触媒に於ける酸素移動の重酸素による研究

酸化マンガン触媒又は混合触媒による CO の接触酸化は、触媒の酸化還元によつておこるから、反応ガス、酸化マンガン、酸化銅にトレーサーとして重酸素を加えておいて、接触酸化に於けるこれらの重酸素濃度の変化を測定し、それより酸化銅混合の影響を調べてみた。

先ず重酸化銅 (重酸素過剰密度 46.5 r) と重酸化マンガン (29.1r) の (1:1) 混合物を触媒として 100° ~ 500°C の温度範囲で、 CO 12% を含む空気 8.1 l を通して接触酸化を行わせると、触媒中の重酸素濃度は高温になるにつれて次第に減少する。しかるに重酸化マンガンのみを触媒とすると、低温の方が重酸素濃度の減少が大きく、触媒の内部表面の酸化還元が著しい。すなわち触媒の酸化還元は、酸化銅を混合することにより、触媒の内部にまで及ぶことが少なくなる。又混合触媒では、酸化マンガンが低級酸化物の形で定期的に活性度を維持することが判つた。

次いで触媒として $MnO_{1.6} \cdot CuO^{18}$, $MnO_{1.6} \cdot CuO^{18}$,

$MnO_{1.6} \cdot CuO^{16}$, $MnO_{1.6} \cdot CuO^{16}$ を、反応ガスとして $CO-O_2^{16}$, $CO-O_2^{18}$ (何れも $CO: 41.5\%$, $O_2: 58.5\%$) を 5.3 l 使用し、 $400^\circ C$ で接触酸化を行わせ、反応後に於ける触媒及び生成ガス中の重酸素濃度の変化を測定し、それより高温酸化に於ては混合触媒と気相酸素の間の酸素交換は $MnO_{1.6}-O_2$ 間及び $CuO-CO_2$ 間の酸素交換によるものであることが判つた。

又混合触媒を $500^\circ C$ に加熱すると、 CuO と $MnO_{1.6}$ の間にある程度酸素の交換がおこなうことが認められた。

酸化銅・酸化マンガン混合触媒の磁気化学的研究

上述の混合触媒は何れも酸化銅、酸化マンガン粉末を機械的に混合したものであるが、この実験では酸化銅粉末 (100~200メッシュ) に種々の濃度の硝酸銅水溶液を吸着させ $200^\circ C$ に加熱して、酸化銅粒子の表面に二酸化マンガンを附着させたものである。

これ等の混合触媒の常磁性磁化率を $-185^\circ C$, $-78^\circ C$ 及び $15^\circ C$ にて測定し、Selwood 等の所論を基として之等触媒の表面状態を推論すると共に、別に之等の触媒の 0.5 g を使用し、約 $70 \sim 120^\circ C$ にて $CO 10\%$ を含む空気の接触酸化を行わせた時の反応速度を測定し、 $Mn 1g$ 当りの磁化率及び $Mn 1g$ 当りの CO 接触酸化速度を混合触媒の Mn 濃度に対し目盛ると、両者は同様な傾向を示すことが判つた。

又接触酸化を行わせつつ触媒の磁化率を測定する装置を作り、上記混合触媒の CO 接触酸化反応中に於ける磁化率の変化を測定した。その結果、例えば温度 $100^\circ C$ にて反応を行わせると、酸素過剰の反応ガス中では磁化率は殆んど変化しないが、一酸化炭素過剰の時には磁化率が減少することを認めた。

以上の諸結果及び従来の研究、殊に Schwab 等 (Z. physik, Chem., A185, 27 (1940)) の研究結果を基として、酸化銅、酸化マンガン混合触媒の低温酸化作用について種々の可能な機作を考え、それらについて検討を行う。

5. 酸化ニッケル・珪藻土触媒の研究

川口 信一 (大阪市大理工)

酸化ニッケル・珪藻土系触媒による気態オレフィンの接触重合反応は先に小泉博士によつて詳細に研究され、一定容積中での圧減少曲線が次の 2 つの速度式によつて表された¹⁾。

$$\text{実験初期} \quad -V \frac{dp}{dt} = \frac{kp}{a+b(p_0-p)V} \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{実験後期} \quad -V \frac{dp}{dt} = \frac{kp\sqrt{t}}{a+b(p_0-p)V} \quad \dots\dots (2)$$

(k, a, b は定数)

これらはいずれも一種の実験式であるが、(1) 式は反応初期における律速段階が「オレフィン分子が触媒表面上の活性点に到達する過程である」として、また (2) 式は「時間の経過と共に触媒表面の活性点が重合物によつて占有せられる結果、反応の大部分が触媒内部の活性点に於て行われるようになり、この為、オレフィン分子が触媒内部に浸込む一種の拡散現象が律速的になる」として導出されたものである。

又 Tamele はシリカ・アルミナ触媒によるプロピレンの接触重合反応速度が、生成物によつて阻害される一次反応に対応する次式で表わされると報告している²⁾。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに a はプロピレンの初圧、 x は時間 t における圧減少で、 b は定数である。これは小泉式 (1) と全く同じである。

しかし接触反応に於て時間的反應経過から得られる速度式は、種々の初圧で測定された反応初速度を表現する式と異なるのが普通である。そこでこの後者を求める為、一連の実験を行つた。

プロピレンを酸化ニッケル・珪藻土触媒を含む容器に導入すると、吸着に伴う急激な圧減少とそれに続く重合反応に対応する緩やかな圧減少が見られる。そして実測された (圧-時間) 曲線はつぎの如きいわゆる Elovich 式³⁾ で表現出来る。

$$\frac{dg}{dt} = ae^{-ag} \quad \dots\dots\dots (4)$$

g は t なる時間における反応量で、 a 及び α は定数である。この式の積分型を今の場合について記すと

$$p = \left(p_0 + \frac{2.303}{\alpha} \log t_0 \right) - \frac{2.303}{\alpha} \log (t+t_0) \quad (5)$$

になる。ここで p は t なる時刻における圧で、 p_0 は $t=0$ における重合反応に関する初圧である。又 t_0 は $t_0 = \frac{1}{\alpha a}$ なる定数である。従つて試謬法により最適の t_0 を p が $\log(t+t_0)$ に対して直線になる様に定めると、その直線の傾斜から α を求めして反応初速度 a を知ることが出来る。又 $t=0$ 即ち $\log t_0 = \log(t+t_0)$ の所で反応の初圧 p_0 を知り得る。

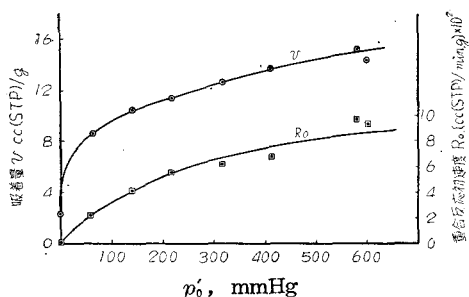
p_0 なる圧のプロピレンを触媒を含む反応容器に導入すると、死積に膨脹して p_0 (この値は計算によつて

求められる)になるが、上記の方法で求めた反応の初圧 p_0' との差 $(p_0 - p_0')$ はプロピレンの物理吸着に対応する。

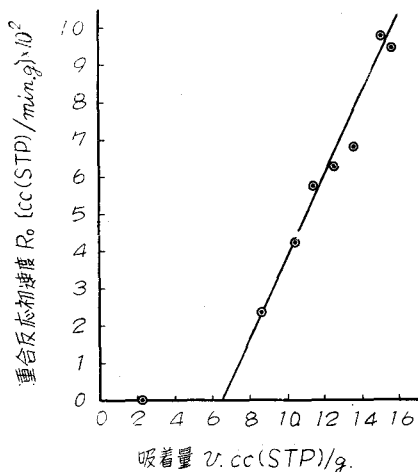
この様にして数種の組成の触媒につき初圧を広範囲に変えて実験を行い、それぞれの場合におけるプロピレン吸着量及び重合反応初速度を求めたが、今結果の1例を示すと第1表及び第1図の如くである。第1図のプロピレン吸着等温線は BET の直線式に適合し、第2図の初速度曲線も形式的に BET 函数で表せる。更に反応速度を吸着量に対して目盛ると第3図の如く横軸を切る直線を与え、初速度 R_0 が次式で表わされることが判る (第3図略)。

$$R_0 = k(v - v_0) \dots\dots\dots (6)$$

即ち触媒表面に存在するプロピレン全量が反応に寄与し得るのではなく、その一部分のみが関与していることを示し、先に予備的実験結果から得られた結論¹⁾を再確認し得た。以上の如き実験結果を中心としてこの反応の機作について考察したい。



第 1 図



第 2 図

第1表 酸化ニッケル・珪藻土觸媒(No. 4) によるプロピレンの吸着量及び 重合反応初速度 [0°C]

反応初圧 p_0' [mmHg]	吸着量 v [cc(STP)/g]	反応初速度 R_0 [cc(STP)/min.g] $\times 10^2$
1.0	—	0
63.3	0.36	2.3
140.7	0.34	4.1
217.7	0.15	5.6
317.4	0.13	6.2
410.5	0.11	6.7
581.8	0.095	9.6
601.6	0.089	9.3

- 1) 小泉正夫：化学の研究。第9集(朝倉書店, 1951); 日化, 64, 794 (1943).
- 2) M. W. Tamele: Discuss. Faraday Soc., 8, 278 (1950).
- 3) S. Yu. Elovich, G. M. Zhabrova: Zhur. fiz. Khim., 13, 1761, 1775 (1939).

6. 酸化ニッケル・シリカ系 混合觸媒に関する研究

水熱合成触媒のエチレン重合能

尾崎 萃(東工大)

先に酸化ニッケル-白土系触媒のエチレン重合能について検討しこれが脱水によつて賦活されること¹⁾。及びこの賦活を白土及び酸化ニッケルの夫々の表面の賦活と見做して実験結果が説明される²⁾ことを報告した。然し同報告にも述べた如く、混合触媒の作用が夫々単独では活性のない白土及び酸化ニッケルの性質の単なる合成だけで満足に説明されるものでないことは明らかである。本報に於ては酸化ニッケルとシリカとを混合することによつて初めて生ずる性質について検討した結果を報告する。

シリカに酸化ニッケルをつけた触媒に或種の化合物が生成することは既に1946年頃から仏国の学者等³⁾によつて認められ、和蘭の Voorthuijsen⁴⁾は X 線的にはつきりした形をもつた化合物を合成し、これがニッケル-シリカ系に生成していることを証明している。尾崎は Voorthuijsen の方法に従つて Nickel-hydro-silicate を合成し、その構造とエチレン重合能との関係を調べて見た。即ちシリカゲルを硝酸ニッケル水溶液に懸濁せしめておき、これにアンモニア水を加えて得た沈澱をオートクレープに入れ、水を加えて 250°C で 30~40 時間加熱する。生成した物質は外見に於て

粉末を、その融点よりはるかに低い温度で個々の原子が集まつてできた単結晶である第一次粒子と、第一次粒子が集つた第二次粒子（追つてかくの如く第三次等の高次の粒子）とに分けて考察した（粉体及び粉末冶金、**3** (1949) 1）また WO_3 粉末の 800°C における還元途中の表面積の変化を BET 法で測定し、それにより粒子の生成を考察した（日化第 4 年会）。また、Brunauer 及び Emmett はアンモニア合成触媒用 Fe_3O_4 を水素還元すると、表面積が著しく増大することを認め、還元によつて鉄の微細結晶ができるといつている（Brunauer 著：“The adsorption of gases and vapors” p. 357, Princeton (1945)），しかしこれらの考察はいずれも巨視的な実験結果から微視的な現象を推定したにすぎない。故に電子顕微鏡下で直接この粒子生成の模様を追跡できれば、その過程は一層明らかになるだろう。Anderson らは種々の金属酸化物及び金属酸化物触媒について、還元前後の試料を別々に検鏡して、粒子形態の変化を調べた（J. Phys. & Colloid. Chem., **54**, (1950) 505; J. Appl. Phys., **23** (1951) 1441）。しかしこれらの実験は還元のプロセスを見たものではなく、多量の酸化物粉末試料の中から二つの部分を取り出し、一方はそのまゝ酸化物として観察し、他方は水素還元して金属粉末として観察したのであつて、還元によつて粒子形態が変化したといつても、最初の酸化物中に既に還元後の粉末粒子によく似た形のものがあつたかも知れないのである。何故ならば、一般にこのような粉末は均一な形や大きさの粒子からできているのではなく、種々の形のものゝ混合している場合が多いからである。従つて 1 個の酸化物粒子について、還元による粒子形態の変化を連続的に追跡するのではなければ、小さい変化は勿論大きい変化をも確実にとらえることができない。また、これらの金属粉末は一度空気中へ取り出した後検鏡しているので、当然空気や湿気的作用を受けている。

我々は電子顕微鏡に試料処理装置をとりつけて、その中で試料に化学反応をおこさせ、空気や湿気に触れることなしに反応直後の新鮮な試料を観察し、同一試料の同一場所の化学反応による微細な形態変化を追跡できる方法を考察し、(Rev. Sci. Instr., **23** (1952) 136)、既に二三の実験結果について報告した（日化第 5 年会；電子顕微鏡、**2** (1952) 87）その後この試料処理装置を三段レンズの電子顕微鏡にとりつけて、水素還元によつて金属酸化物結晶から金属粒子のできる経過を、一方形態的に、他方同一小部分の顕微電子廻折的

に連続追跡した。かくして還元による生成物が顕微廻折像で同定できたので、電子顕微鏡像の変化とともに粉末粒子生成の様相が一層明らかになつた。

1) M_0O_3 単結晶を還元すると、もとの単結晶の外形を保つたまま、内部に多数の M_0 の微細粒子が生成する。この粒子と粒子の間は半透明の M_0O_2 の膜でうずめられている。還元の進行とともに M_0 粒子は段々大きくなり、 M_0O_2 の膜がなくなつて M_0 粒子が互につらなつて骨格状を呈する。 M_0O_3 単結晶内に生成した M_0 粒子の顕微廻折像は屢々方位図形を示す。このように小さい単結晶内に生成した金属の微細粒子が方位配列をすることは、触媒の活性と何等かの関係があるかも知れない。また、還元初期において、 M_0O_2 結晶で酸素原子最密の (110) 面の廻折環がまずハロー化することから、この面が還元の影響を最も著しく受けていることが分つた。

2) アンモニア合成触媒用熔触四三酸化鉄をメノール乳鉢で粉細したものは、厚くて電子顕微鏡的に不透明なために、 M_0O_3 単結晶の場合のように明確には粒子生成の様相が分らなかつた。しかし還元によつて微細な鉄粒子が生成し、それが還元の進行とともに成長し、シンターしてゆく様子を観察できた。即ち純四三酸化鉄触媒及び促進剤 Al_2O_3 の入つたものについて粒子生成の差異を調べた。前者は比較的もとの酸化物の形を保つたまま、鉄の微細粒子が生成し、それが還元の進行とともに著しくシンターしていく。これに反して後者は還元の初期において、酸化物結晶が著しく分裂して、もとの結晶の形とは異なつた粒子集団を作る。しかし分裂してできた鉄粒子は成長するが、粒子集団の外形は余り変化しない。 Al_2O_3 は Fe_3O_4 と固溶体を作るといわれている。Brunauer は還元の際して、 Fe_3O_4 は小結晶に分裂するが、この分裂は非還元性 Al_2O_3 が存在する場所において特に著しくおこると考へている（Brunauer: 同書 p. 358）。 Al_2O_3 を含んだ Fe_3O_4 が還元初期において結晶の形が著しい変化を受けるのは、この分裂によるものであろう。

8. 適應係・測定による純鐵線の酸化還元の研究

佐々木 申二 (京 大 理)
長谷川 正 和 (神戸大姫路分校)

純鐵線の表面上の水素の適應係数 α_H は鉄の酸化、酸化後の真空中での加熱並びに水素による還元によつて変化する。また表面の熱輻射係数 ϵ も同時に変化する。

る。墮つて a_H , ε の測定によつて表面状態の変化を知ることができる。

純鉄線 ($\phi=0.01$ cm, $l=27.6$ cm) に $0^\circ\sim 750^\circ\text{C}$ で数分子層から数百分子層の酸化物層に相当する程度の酸素を吸収させ、引続いてこれを真空加熱し、あるいは水素中で 750°C に加熱した時の圧力変化をピラ = 圧力計により追跡し、これに伴う a_H , ε の変化を測定した。

① 酸素吸収速度

鉄線を水素中で 750°C に加熱還元した後、これに一定温度で酸素を導入すると酸素圧は $p = -k \log(t + a)$ なる式に随つて減少する。ここに a は適当に選んだ常数であり本実験では多くの場合 $a=1$ (min) である。 k は酸素吸収前の還元程度に依存する。即ち還元を停止した時の還元速度の逆数に比例する。還元条件を一定にした時 k はほぼ再現性のある値となる。この条件の下に室温における酸素吸収におよぼす酸素圧の影響を測定した結果 k は 1×10^{-3} mmHg 以下では酸素圧に比例するが 1×10^{-3} mmHg 以上では酸素圧に無関係である。温度による k の変化は大きく、高温では極め急速に大となる。

② 酸素吸収による a_H の変化

最初鉄線を還元すると a_H は次第に減少し、遂に一定の最小値 (a_0) 約 $0.15\sim 0.17$ になる (但し a_H は常に鉄線の温度 104°C 気体の温度 0°C または室温で測定した)。このように還元した鉄線に 104°C 以上の一定温度で酸素を導入し一定量吸収した後直ちに鉄線の温度を下げ残留酸素を排気し、水素を入れて a_H を測定する。こうして酸素吸収と a_H 測定を繰返すと a_H は直ちに増大し最大値 (a_1) $0.33\sim 0.35$ に達し吸収量が FeO として 450 分子層相当量になるまで変らない。(ここに 100 分子層の FeO と鉄線の Fe とのモル比は $1:1.5 \times 10^3$ である。また a_1 の値は吸収温度 $104^\circ\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲にわたり一定である。

以上により a_1 は表面が吸着酸素または酸化物で完全に覆われた時の a_H 、また a_0 は殆んど完全に酸素の無い表面上の a_H と考えられる。 a_H が a_0 から a_1 に達するのに必要な可測最少の酸素量は FeO 4.5 分子層相当である。

③ a_H と真空加熱

次に酸素吸収により a_1 となつた鉄線を真空中で $T^\circ\text{C}$ に加熱するとき、気体の放出は認められないが a_H は 1 分以内に (鉄線を所定温度に加熱するに要する最短の時間) に一定値 a_T まで減少しそれ以上、加熱を続

けても殆んど変化しない。 a_T は加熱温度が高くなる程小さくなるが 650°C から 750°C までにはほぼ一定値 a_{750} となる。

酸素吸収後真空中 750°C 加熱でえた a_{750} は吸収量の増大に伴つ大となり吸収量が約 FeO 100 分子層相当以上になると一定値約 0.25 になる。この一定値は酸素吸収温度が $250^\circ\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲ではほぼ不変である。吸収温度が 250°C 以下の場合には吸収速度が遅すぎて測定出ない。

④ ε の変化

熱輻射係数 ε は鉄線を真空中で 104°C に加熱する時の熱損失から求めた。酸素吸収に伴つて ε も a_H と同様増大するが、最初は緩かに、次第に急速になる。 a_H と同様 ε も吸収後の真空中 750°C 5 分間の加熱によつて大きく減少するが、その値は酸素吸収量とともに増大する。

⑤ 還元

酸素を吸収した鉄線の還元は以下すべて約 10^{-2} mmHg の水素中で 750°C で行つた。酸素吸収量が約 FeO 25 分子層相当量以上の時は還元は三段階に進行する。即 (I) 水素の圧力は最初急激に減少して、次第に遅くなる。(II) これに続いて比較的速い速度一定な還元が進行する。(III) 次で或点から急に速度が小さくなり極めてゆつくり長時間にわたつて還元が続く。第 III 段の水素圧の減少は $\log(t+b)$ に比例する。但し b は常数(その速度は FeO 2 分子層相当量の還元に約 30 分を要する程度である)。

吸収酸素量が約 FeO 25 分子層以下の時は第 II 段の直線部分と第 III 段からなると見られる。さらに吸収酸素量が約 FeO 2 分子層以下のとき、または数分子層吸収した後真空中で高温に加熱した場合等では、第 III 段のみとなる。

⑥ 酸素吸収量と還元量

最初 10 数時間にわたつて水素の圧力減少が認められなくなるまで還元した鉄線について酸素吸収を行わせ続いて還元を行う。この時第 III 段を最初と同様 10 数時間続けると、吸収された酸素量と還元に要した水素量とはほぼ $1:2$ となる。第 I 段および第 II 段の還元量は吸収酸素量に応じて変化するが第 III 段は吸収酸素量に直接関係はなく、その総量は FeO 15 分子層相当量を超えることはない。随つて吸収酸素量が大きな時は第 I, II 段の還元が大部分を占めるから吸収酸素量:還元水素量の比は速かに $1:2$ となる。

第 I 段の還元については未だ詳細は不明である

が、第 II 段の直線的還元速度は水素圧に比例し、また吸収酸素量が大きくなる程小さくなる。また酸素量を一定にして 100°~750°C の種々の温度で吸収を行つた場合の還元速度は殆んど等しい。

⑦ 還元に伴う α_H の変化

酸素を吸収して α_H が α_1 になつた鉄線の水素中で 750°C に加熱還元し、その途中で時々加熱を停止して α の変化を測つた結果 (但第 II, III 段のみからなる場合について) 加熱開始後 1 分間で 750°C に達したとき加熱を停止すると未だ水素の減少は殆んど認められないが α_H は既に大きく減少して α_{750} に達している。これは明らかに還元によるものではなく単なる加熱による減少である。次で再び加熱すると第 II 段の還元が起るが α_H は α_{750} から次第に減少し第 II 段の還元が終了した点では α_0 になつている。続いて第 III 段を約 2 時間行つても α_H は殆んど減少しない。

⑧ ϵ の変化

ϵ もまた還元に伴い減少し第 II 段完了と同時にほぼ酸素吸収前の値にもどる。 ϵ の変化は小さいため第 III 段の還元による変化は認め難い。

以上の実験結果をもつて鉄の酸素吸収および還元機構についての考察の資とする。

9. ニッケル混入銅触媒の表面構造について

°竹内豊三郎・阪口雅一 (富山大文理)

銅に 1% 前後のニッケルを混入した触媒の活性度が銅単独のものに較べて遙かに大きいことは従来よく知られている。その理由として i) ニッケル混入触媒もその表面は銅から出来ているが、表面積のみが銅単独触媒よりも大きいためか ii) 混入したニッケルの大部分が触媒の表面に現われ、これの微結晶又は薄膜が出来ているためか iii) 内部よりもはるかにニッケルに富む銅との合金が表面に出来ているためか、或いは iv) 銅自体の特に活性な面又は格子点の量的な差によるためかのこと等が挙げられる。これ等の中のいずれによるかを判定する目的で、銅及び 1% ニッケル混入銅触媒に対する高温低圧に於ける水素の吸着及び低温圧に於ける窒素の吸着現象を観察した。

試料はいずれも数回再結晶して得た硝酸銅及び硝酸ニッケルとから銅及びニッケル混入銅の酸化物を作り、これ等の各 2g をパラジウムを透して精製した水素を用い、数週間還元して使用した。

200°C で還元した場合の結果

1) エチレンを用い、-183°C に於ける B.E.T プロットから表面積を求めると、銅は $0.47 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、ニッケル混入銅は $0.69 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ (いずれも酸化物として) で後者の方が 1.5 倍大きい値を示す。

次に水素の吸着を 100°C 及び 130°C の二つの温度について平衡圧 P_e が 10^{-4} 乃至 10^{-1} mmHg の範囲で行つた所、

2) 初期の吸着速度は混入触媒の方が大きいがいずれも約 30 時間後に平衡に達する。然して圧の対数値を時間に対しプロットすれば反応初期の比較的速度の大きい曲線部分と、これに続いて二つに折れた直線との三つの部分からなる曲線がいずれの触媒についても得られる。

3) 吸着量 v は P_e が 10^{-4} mmHg 附近では殆んど等しいが 10^{-3} mmHg 以上の圧範囲では混入触媒の方が 5 倍大きい。

4) 等温吸着曲線から、

$$\left(\frac{\partial \log P_e}{\partial T} \right)_v = \frac{Q}{RT^2}$$

の関係に従つて吸着熱 Q を求めると吸着量の小さい初期の一定範囲では銅は 11.0 Kcal/mol、混入触媒は 9.1 Kcal/mol である。

5) 窒化ナトリウムから得た窒素を用いて、-183°C に於ける吸着を P_e 10^{-3} から 10^{-1} mmHg の範囲で行い、 $\log P_e$ と $\log v$ との関係を求めると、銅については $\log P_e$ が -0.8、混入触媒については -1.6 附近でいずれも二つに折れた折線となり、且つそれぞれの折点の前及び後の各直線部分同志は互に平行となる。然して吸着量は折点の前では 5 倍、後では 1.3 倍混入触媒の方が大きい。

400°C で還元した場合の結果

6) 表面積は 200°C の時に較べ銅については 1/2 に、混入触媒については 3/4 に減少する。

7) 吸着量は銅については 1/2 乃至 1/3 に、混入触媒については 1/3 に減少した。

以上の結果から次の様に推察した。3) 及び 1) から水素の吸着量は混入触媒の方が 5 倍大きい、表面積は 1.5 倍しか大きくないから活性度の理由を i) とすることは出来ない。管氏等によりニッケルに対する水素の吸着熱は初期に於て 26 Kcal/mol と知れて居り、又演者等が混入した試料と同一のニッケルに就いて測定した値は吸着量の比較的大きな所で 16 Kcal であつたから、これ等と 4) とから混入触媒の吸着熱はその成分の単独なものいづれよりも小さいことになる。従つ

て ii) も否定してよい。2) に述べた様に水素圧減少曲線の後期に対応する直線部分を水素の金属への吸収によると見做しても、初期及び中期の折線から各触媒はいずれも少なくとも二つ或いはそれ以上の吸着速度の異なる場所から出来ていると見做すことが出来る。

一方、5) の窒素吸着量と平衡圧との関係が折線になることを二種の活性度の異なる場所により起るのであるとすれば水素についての吸着場所も同じ様に二種とした方がよい。この中、混入触媒の活性な方の場所も iv) の様に銅の面から出来ているとすれば、還元温度を上げたことによる各触媒の表面積減少の割合と吸着量の減少割合とが一致してよい筈であるが結果は 6) の様にこれと反するから、二つの触媒の活性な場所は質的に異るとした方がよい。W. H. Ross 氏等の実験でニッケルを 1% 混入した触媒の受磁率は銅の値に較べて遙かに大きいことを認めている。然るに均一な 1% のニッケルと銅の合金の受磁率は銅の値と大差は認められていないから、これ等のことも考慮に入れると混入触媒の活性な場所は iii) であるとした方が妥当と思われる。

10. ラネーニッケル触媒の活性に及ぼす因子に対する考察 (第 2 報)

合金の組成と活性との関係並びに合金の製法、附ラネー銅鉄、コバルトの製法に就いて

○山中竜雄・黒田正夫・伊藤伍郎 (科研)

昨年の年会に発表したか、これの詳細な考察と発表してない部分とに就いて述べるから順序の上で前の発表と重複するところがある。市販の Ni-Al 合金は同一製造所の製品でも購入時によつて活性に大なる差異を示すことがあつて、触媒に供するのに不便を感じた事からこの研究を開始した。市販品は Ni を 40~50% 含有してこれを状態図から観るならば NiAl_2 と NiAl_3 との混合物であるが、Taylor や Bradley 氏の X 線観察では以上の外に Ni_2Al_3 が存在していて各々が異つた結晶構造を有している。これを水素添加能から観るならば Bag 氏は油脂類の水素添加能は Ni が 27% の時に最高の活性が得られ、52% 以上では急に活性が劣る事を論じ、安村氏のラネー触媒に関する多方面の研究論文の発表あり、Schröter 氏の論文や吾々の実験に於ても Ni が 30~50% の合金を実用的となしている点は何れも一致している。Ni が 65~70% では活性の劣る事も知られていて之等の関係を多少金属学的の

面を加味して考察すれば次の如くである。

Ni が 27% 以下であれば NiAl_3 の結晶、共晶物 Al のある事が状態図から観られ、安村氏は共融点附近に於ける合金から作つた触媒は殆んど活性を呈しないとされているから自然これが影響して見掛の活性が低下するのであろう。Ni が 27% では NiAl_2 の生成せられる直前に当り混合比の上では Ni 1 : Al 6 となるが状態図からは NiAl_3 が前者より多量に存在する。吾々の実験では Bag 氏の如くこの点が最高の活性を示すとは限定し難く、これは合金の調製条件、例えば熔融方法、冷却方法、更に反応物質の種類等によつて左右せられるが、比較的アルカリに対する反応の容易な NiAl_3 に豊める合金を作る事は必要条件たり得るであらう。

Schröter 氏の論文では Ni 300 g, Al 400 g (Ni 42.85%) の合金で多くの実験を行い、吾々の実験では Ni が 40~45% の時に水素添加能が優れていて 40% 以下では満足な結果が得られない。この実験から観れば共晶物と NiAl とを生成しない点即ち Ni が 42% の時に水素添加能の強力な触媒が得られる事となり、英国の Light 化学薬品会社ではこの割合の合金を発売してこれが実用上触媒の活性が最高たる点であらう。

Ni が 52% 以上になると急に触媒の活性が劣り始めて 68% 附近では殆んど展開も不可能となる事は、Bag 氏其他の論文や吾々の実験でも一致して、これは NiAl が生成するからである。 NiAl は金属間化合物であつて Hume-Rothery の法則による原子比は 3/2 となり強りに結合している。従つて NiAl は所要量の Al を加えてよく熔融した合金とせざる限り展開は不可能であつて状態図から NiAl を生成しない条件を撰び出す必要を生ずる。而して Ni が 80~90% では固溶体となつていて幾分展開せられるから触媒の活性を生ずる。

熔融後の冷却速度に就て考察すれば次の如くである。急冷すれば先ず NiAl が結晶し、次に NiAl_2 , NiAl_3 の順となるから Ni が 30% 前後以外では触媒の活性が劣る。 NiAl が析出後包晶を作り液相もある 1130~50°C に保持すれば NiAl は徐々に NiAl_2 となつて減少し、850~40°C に於ても同様にして NiAl_2 を NiAl_3 に変ぜしめられ、この冷却方法によつて吾々の実験では高活性の触媒とする事を得た。尙熔融時に於ける攪拌の如何により坩堝の底部に NiAl 、上部に共晶物を生成している事がある。斯くの如く合金の製造条件によ

つて触媒の活性が左右せられるので市販品は一定条件の下での製造が困難なる事から活性に差異が窺られるものと解釈せられる。そこで吾々は常に一定の高活性を有せしめる調製方法に就いて研究し、その製造方法は次の如くである。(特許第 190,765 号)

0.2~0.4 mm 目の Al 粉 (99.9%) 55 g に 0.1 mm 目以下の Ni 粉 (製法報告済) 45 g を混じて乳鉢でよくすり潰すと Ni は Al 中に入り込む。これを 200 kg/cm² 位の圧力下で成形して石英管中に入れ、H₂ 気流中で電熱を以つて加熱する。700°C 附近になると Al が熔融して一部の Ni を溶かし始め、ここに共晶物を生じて之が Ni 面を包むと Ni が溶け込み、急激に発熱して全体が熔融する。この時外部からも強く加熱して 1150~30°C に可及的長時間 (15~20 min) 保持し、更に 850~40°C で 1hr 保つた後保温を施したまま放冷して取出し、粉末として触媒用に供する。斯かる方法によつて比較的一定条件の下で製造せられ易く、Al₂O₃ や AlN の生成、S 化合物の混入等の防止に役立ち、ニクロム線による普通の電気炉で充分製造せられる。

同様の方法で Cu, Fe, Co に就いても Al との合金を調製したが何れも之等の金属中にある S の除去に困難を伴つたが、次の方法で微量とする事ができた。Cu 粉は硝酸銅に蔭酸銅を加えて得た蔭酸銅を仮焼して酸化銅となし、之を H₂ で還元して作る、Fe 粉と Co 粉は酸化物を H₂ で還元と同時に大部分の S を H₂S として除去し、塩酸に溶解して残留している S をよく除去した後、蒸発固化せしめ、之を仮焼して酸化物となし、H₂ で還元して作る。而して Cu 粉中の S の定量は全体を王水で溶解酸化して硫酸となし、之を BaSO₄ として測定し、Ni, Fe, Co 中にある S の定量は全体を塩酸に溶解せしめて H₂S を発生せしめ、之を p-アミノジメチルアニリンによる比色法で測定して何れも微量の S である事を確かめた。

11. ラネー型式合金触媒およびラネーニッケルの展開行程中における表面積の変動について

°佐藤真佐樹・太田暢人 (東工試)

われわれはすでにラネー型式合金触媒 (シクロヘキサノール脱水素用触媒) につき熱安定および長時間使用時 (酸化、還元を再生をくり返して行く) における活性変化を表面積の追跡より考察を行い、銅触媒にニッケルを添加することにより著しく熱安定性を増大することを認め、かつ時間経過にともなう活性低下状

況および表面積の変動よりこの触媒に相当長い寿命を期待しうることも推論した¹⁾。引続き粉末状同触媒およびラネーニッケルの展開行程中における表面積の変動を考察し、従来一般に認められたラネーニッケル保存中の老化現象に比してはるかに高い order の老化現象が展開中に触媒表面で惹起されていることを認めた。

触媒の調整および測定方法はつぎの如くして行つた。

1) 合金触媒: 展開前の組成は重量%で Al 40, Cu 50, Ni 5, Zn 5% であり、200 メッシュの粉末状で測定を行つた。

2) ラネーニッケル: 市販のものを使用した。アルミニウム含有量=48.9% (分析値 wt %)

3) 展開方法はカセイソーダ水溶液によるラネー展開方式 (Mozingo の提出した W-2 の方式) をとり、その展開行程中の適当な時期に触媒を取り出して洗浄水が中性になるまで水洗し、直ちに反応器にいれ表面積の測定を行つた。なお水洗は 5°~10° の冷水を用い、排気は 25°C 以下で行つた。

4) 表面積は吸着ガスとして炭酸ガスを用い、B.E.T. 法により測定した。なお測定に際しては微量アルカリ存在による炭酸ガスの化学吸着を顧慮し、吸着後 1 時間 0°C で排気後の再吸着曲線より v_m を求め、表面積を算出した。炭酸ガス分子の面積は 17.0 Å² を dead Space の測定には窒素ガスを使用した。

実験結果を第 1~2 表に示す。

第 1~2 表を見てつぎのことがわかる。

1) 展開初期において触媒表面はアルミニウム溶出により凹凸ができ表面積が増大する。同時に表面のアルミニウムが次第に減少し裸の銅あるいはニッケル原子が増加し、活性表面が形成されてゆき、更に展開が進むに従つて触媒内部のアルミニウム溶出が行われ、その速度は減少を始める。この段階において表面積が減少し、触媒表面で銅あるいはニッケル原子が移動し老化現象が惹起される。

2) 第 1 表の②③④⑤⑨の結果から乾燥状態における触媒は老化しにくいことが示される。

3) 第 1 表の⑦⑧⑩の結果から表面積が 55.5 m²/g になつたものは極めて安定であることが示される。

4) 第 1 表②③④で観察された展開中の老化現象は Smith, Bedoit, Fuzek²⁾ が観察したラネーニッケル (W-2) 保存中における老化現象、すなわち、最初の 10 日間程度でやや急激な表面積の低下 (38 m²/g から 31

第1表 (合金觸媒)

條 件	表面積 m ² /g	Al含有量 wt %
未展開品	4.2	40.6
① 0~20°C 30 min 展開	53.2	38.1
② 0~20°C 1 hr 展開	93.5	36.8
③ 0~20°C 2 hr 展開	161.0	34.2
④ 0~20°C 24 hr 展開	92.0	30.1
⑤ 0~20°C 1 hr 展開 70~80°C 1 hr 展開	90.3	28.2
⑥ 0~20°C 24 hr 展開 70~80°C 20 hr 展開	61.0	23.4
⑦ 0~20°C 1 hr 展開 70~80°C 35 hr 展開	56.0	20.3
⑧ 0~20°C 24 hr 展開 70~80°C 35 hr 展開	55.5	19.8
⑨ ③の製品を真空中 70~80°C 2 hr 熱処理	154.8	
⑩ ⑧の製品を真空中 400°C 3 hr 熱処理	55.5	

第2表 (ラネーニッケル)

條 件	表面積 m ² /g	Al含有量 wt %
0~20°C 1 hr 展開	48.2	33.0
0~20°C 24 hr 展開	47.0	
0~20°C 1 hr 展開 70~80°C 1 hr 展開	43.0	24.8
70~80°C 1 hr 展開	46.5	29.5

m²/g で減少量は 7 m²/g が起り、次第にその減少度が高まる (つぎの 40 日間で減少量は 5 m²/g) という結果と比較してはるかに高い order である。

以上これらの結果を粒状々態の該触媒活性試験で低温展開品が非常に強い初期活性を示したことを考え合わせると低温展開によつて不安定ではあるが非常に活性な表面が得られ、また展開条件が過酷のとき安定な活性表面が得られるのではないかと推察できる。これらのことは近年 Adkins 等によつて発表された最強ラ

ネーニッケル W-6 (1948年) の低温短時間展開方法 (50°C 以下操作時間 3 hr 以下) および触媒が時間経過と共に従来ラネーニッケルの活性に低下すること等と考へ合せると興味深い。

- 1) 工化. 56, 424, 495 (1953).
- 2) J. Am. Chem. Soc. 71, 3769 (1949).
表面積はパルミチン酸のベンゼン溶液の吸着によつて測定している。

12. 合金觸媒による水素添加

堤繁・赤塚寿・長谷川泰夫 (阪大工)

Ni-Al, Cu-Al 等の合金そのままを触媒とし、これを水又は稀薄アルカリの存在の下に高圧水素添加を行う時はニトロ化合物フェノール、アルデヒド等は容易に水素添加される事は既に報じた所である。(工化誌 54, 165 (1951); 54, 371 (1951); 54, 554 (1951); 55, 105 (1952).

その後この新しき水素添加法は油脂の同時硬化分解法にも応用出来、又適当な溶媒を選ぶ事により 50°C の低温度でもニトロベンゼンはアニリンに水素添加される事が見出された。

例えば 250 cc のオートクレーブに Ni-Al 合金 0.5 g, NaOH 溶液 (2%) 40 cc を入れ、試料としてニトロベンゼン 5 g, ベンゼン 1~30 cc を加え水素初圧 50 kg/cm² で 50°C で反応せしめるとベンゼンの添加量により反応速度は波動的に変化するが大局的にはベンゼンの増加量の増加と共に水素添加の速度が増加する事を認めた。これはニトロベンゼンの様な極性化合物の含合がベンゼンの添加によりこわされる事によるものと説明される。

次に合金觸媒の他の応用例はニトロフェノールの水素添加である。この方法によれば *p*-ニトロフェノール (Na 塩) を水にとかしこれに Ni-Al, Cu-Al, Fe-Al 合金を触媒として添加すれば別にアルカリの添加を必要とせず、容易に *p*-アミドフェノールになる事を確かめた。

p-ニトロフェノールの Na 塩 5 g, Cu-Al 合金 0.5 g, 水 50~120 cc を加え反応温度 180°C, 水素初圧 50 kg/cm² で水素添加した結果、水の添加量は 90 cc が最も良く、*p*-アミノフェノールの収量は 86.6% に達した。

次に Cu-Al 合金の代りに、Ni-Al 合金を用いる時はベンゼン核が飽和され、*p*-アミノシクロヘキサノールになる。

p-ニトロフェノール 5g を水 90 cc に苛性ソーダ 0.8g をとかけた溶液に Ni-Al 合金 0.5g を加え水素初圧 60 kg/cm² で水素添加を行うときは 170~190°C で約 90 min で *p*-アミノフェノールに相当する水素を吸収し約 10 min の間に大部分の反応が完結する事を認めた。

130°C ではニトロ基は完全に還元され核の水素添加率は 60% 程度であつた。170~190°C で得られた生成物の塩酸塩の融点は 212°C でこれはシスヒトランスの混合物であると思われる。

Ni-Al 合金による *p*-ニトロフェノールの水素添加は水素に就いて一次反応式で表され、Smith: [J. Am. Chem. Soc., 67, 272 (1945)] の提出した。

$$\frac{-dp}{dt} = kp \quad \log p/p_0 = kt/2.303$$

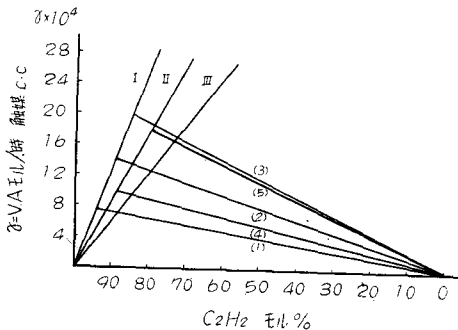
なる式が適用され、 $\log p/p_0$ を縦軸に t を横軸にとつて曲線を描くと *p*-ニトロフェノールの *p*-アミノフェノール及び *p*-アミノシクロヘキサノールへの二つの段階を表わす二つの直線に依つて表わされる事が判つた。

13. 酢酸ビニル気相合成触媒について

古川 淳二 (京大工)
小 笹 英夫 (京大化研)

I 気相合成反応の律速段階について

酢酸ビニル気相合成の反応機構としては、反応速度が酢酸濃度に關係なく、アセチレン濃度に比例する事、又この活性化エネルギーがアセチレンガスの触媒に対する吸着速度から求めた活性化エネルギーと一致して、何れも 20 Kcal/mol を与える事を認めたので、演者等はアセチレンが酢酸亜鉛と活性錯化合物 [HC≡CH-Zn(OAc)₂] を作り、この反応が律速段階であつて、次にアセチレン基のビニル基への転位が速やか



第 1 圖

に起ると考えている¹⁾。(第 1 圖参照)

直線 I, II, III は S.V. 300, 200, 100 のときの酢酸のモル%から 100% 反応したと考へたときの酢酸ビニルのモル/時・触媒 cc を示す直線で、直線(1)(2)(3)は夫々 S.V. 300 における 190, 210, 220°C に於ける値を、直線(4)(5)は S.V. 200 における 200, 220°C の値を示す。

第 1 表 活性化エネルギー

	觸 媒		活性化エネルギー	
	活性炭 g	Zn(OAc) ₂ g	E ₁ (合成) Kcal/mol	E ₂ (アセチレン吸着) Kcal/mol
I	31.7	11.0	20.76	20.13
II	31.7	22.0	18.12	18.26
III	31.7	33.0	17.60	22.64

II 酢酸亜鉛の吸着

数種の市販及び試製活性を酢酸亜鉛水溶液に浸漬して、一定時間に炉過し、その炉液中の Zn を隣アモンで定量して吸着量を測定した²⁾。

i) 浸漬時間の影響: C 市販活性炭を、0.2 mol/L の酢酸亜鉛溶液に室温で浸漬し、吸着量をしらべた所、略々 8 時間で平衡に達する。

ii) 浸漬温度の影響: C 市販活性炭を、0.2 mol/L の酢酸亜鉛溶液中に浸漬し、20, 40, 60, 80, 100°C で 8 時間後の吸着量をしらべた所、 10×10^{-4} mol/g より 19×10^{-4} mol/g に上昇する。

以上の実験より、吸着平衡に達する時間は長く、且温度の高い程吸着量の大きい事から、酢酸亜鉛の吸着は化学吸着である。

III 活性炭上の二重結合について

熱容量既知のカロリメーター中に四塩化炭素 200 cc と粉末活性炭 10g を入れ四塩化炭素にとかけた臭素 0.204, 0.408, 0.612, 0.816, 1.224×10^{-3} mol 加えたときの吸着熱を、活性炭 g 当り換算して plot すると Knick を生じる。この点を二重結合に当量の臭素量と考へると³⁾、C 活性炭では、 0.76×10^{-4} mol/g、B 活性炭では 0.43×10^{-4} mol/g で酢酸亜鉛吸着量の 1/10 ~ 1/20 の order である。

IV 活性炭上の -CO と -OH について

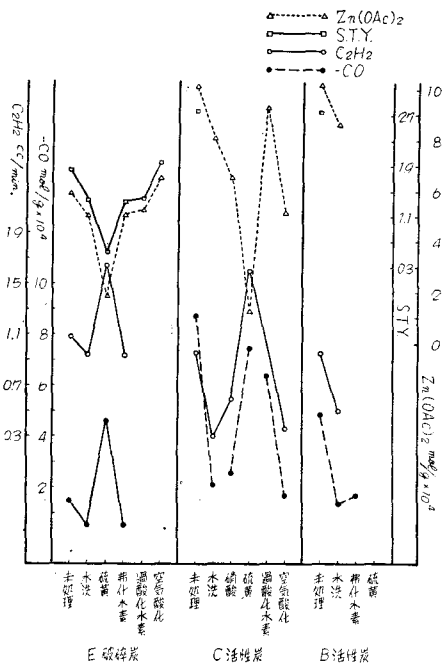
活性炭にグリニャー試薬を作用させて -CO 基と -OH 基を定量した⁴⁾。結果は第 2 表の通りである。

即ち種々の処理によつて CO 基の向上を認められないが、C 活性炭にみる様に -CO は 8.88×10^{-4} mol/g で、之は酢酸亜鉛の吸着量と同じ Order である。

V 酢酸亜鉛吸着量、アセチレン吸着速度、-CO 量

第2表 -CO基と-OH基(単位 10⁻⁴ mol/g)

活性炭処理法	C活性炭		B活性炭		E活性炭	
	-CO	-OH	-CO	-OH	-CO	-OH
未処理	8.88		4.86		1.36	3.54
水洗	2.04	4.65	0.87	4.45	0.71	11.76
弗化水素処理	1.00	1.44	1.69	5.55	0.61	4.21
硝酸処理	2.43	8.31				
H ₂ O ₂ 処理	6.83	4.79				
空気酸化処理	1.59	5.21				
硫黄処理	7.56	2.30			4.51	4.51



第2圖

と合成実験によるS.T.Y.との比較

VI 結論

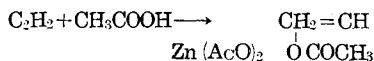
S.T.Y.は活性炭に対する酢酸亜鉛の吸着量と深い関係があり、更にアセチレンの吸着速度及び活性炭上の-CO基の量とも密接な関係がある。廃触媒を水蒸気或いは炭酸ガスと800°Cで処理して酢酸亜鉛を吸着させると新触媒と同等の活性を有する事⁵⁾及び、破碎炭を350°Cで空気酸化して性能を向上せしめ得る事から活性炭上の活性点は-CO基であろうと推定される。

- 1) 古川・小徑：高分子化学. 9, 240 (1952).
- 2) 松尾：工化. 54, 507 (1951).
- 3) Cf. R.S. Stearns & B.L. Johnson: I.E.C. 43, 168 (1951). (但しカーボンブラックについての実験)
- 4) Cf. Villars: J. a. c. s., 70, 3655 (1948). (但しカーボンブラックについての実験)
- 5) 古川・植木：未発表.

14. 酢酸ビニル合成反応の機作について

山田 果(富山大文理)
小林 康司(阪大理)

酢酸ビニルは活性炭に酢酸亜鉛を担持した触媒によつて、アセチレンと酢酸から合成される。



この反応はアセチレンに酢酸が附加する反応であるから、触媒表面に於て次のように進むものと先ず推定した。

- CH₃COOH ⇌ CH₃COO⁻ + H⁺
- CH≡CH + H⁺ ⇌ CH₂=C⁺H
- CH₂=C⁺H + CH₃COO⁻ → CH₂=CH·O·COCH₃

この推定を基として、重水素トレーサーを用いて以下の実験を行つた。

(1) 反応速度

反応速度を静置法によつて、140°C乃至160°Cで測定した。反応速度はアセチレンの圧につき一次であつて、活性化エネルギーは27 Kcalであつた。古川氏等¹⁾の流通法による実験結果も、反応速度はアセチレンの圧につき一次であつて、活性化エネルギーは200°C附近で約20 Kcal、230°C以上で約10 Kcalである。これ等の値と比較すると、見掛けの活性化エネルギーは反応温度の上昇に従つて減少することになる。この事は反応各段階の反応速度が互に比較し得る程度に近いことを暗示する。

(2) (2)アセチレンと酢酸-dとの交換反応

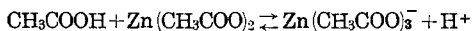
反応速度の実験と同じ装置と操作によつて、アセチレンと酢酸-d(CH₃COOD)とを反応させ、任意の時間に反応を停止させて、アセチレンを分離した。このアセチレン試料は大阪大学理学部広田研究室の日立製質量分光計によつて重水素濃度を分析された。その結果、上記実験中にアセチレンの水素が重水素化されていることが知られた。すなわち酢酸ビニル合成反応中にアセチレンの水素と酢酸のカルボキシル基の水素との交換が起ることを示す。従つて序言に推定した反応機作によれば、反応は(ii)段階迄を往復し、(iii)が全反応の律速段階になつていゝと考えられる。

(3) 重酢酸と酢酸亜鉛との酢酸基交換

重酢酸 CD₃COOD と酢酸亜鉛を封管にいれ、150°Cに放置すると、次のような酢酸基交換反応がかなり速やかに行われることを認めた。



(CD₃COO)₂ 半減期は約 1 時間であつた。このような酢酸基交換は次のように中間錯イオンを生じて行われるものと考えられる。

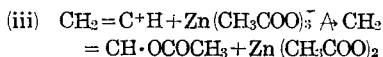
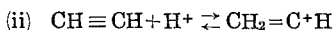
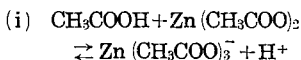


酢酸ビニル合成反応に際して、上述の酢酸基交換反応が酢酸と触媒の酢酸亜鉛との間に同時に行われると考えなければならない。

(4) 酢酸ビニルと重酢酸亜鉛との酢酸基交換

生成物の酢酸ビニルと触媒の酢酸亜鉛との間に酢酸基の交換が行われるかどうかを調べるために次の実験をした。酢酸ビニルと重酢酸亜鉛 Zn (CD₃COO)₂ を封管内に入れて、150°C に保ち、酢酸ビニルが重水素化されるかどうかを実験した。然し 106 時間後に於ても酢酸ビニルの水素は重水素化されていなかった。すなわち 150°C に於ては酢酸ビニルと酢酸亜鉛との間に酢酸基の交換は行わないと見てよい。従つて序言の (iii) の逆反応も起らないと推定される。

以上の実験事実と古川氏等¹⁾の知見を考慮して、序言に基本的に推定した酢酸ビニル合成反応の機作を補正すると次のようになる。



すなわち (i) 活性炭-酢酸亜鉛触媒に吸着された酢酸は酢酸亜鉛と酢酸基交換反応を行う。この際亜鉛錯イオンと移動し易いプロトンを生ずる。(ii) このプロトンは触媒に吸着されたアセチレンと反応してビニルイオンを作る。(iii) ビニルイオンは亜鉛錯イオンから酢酸基を取り、酢酸ビニルとなつて脱着する。この (iii) の段階が全反応の律速段階となる。酢酸はアセチレンに比較して多量に活性炭触媒に吸着されると考えられる。また酢酸亜鉛も多量に存在するから (i) の化学平衡により、反応の進行に関係なく触媒表面上のプロトンと亜鉛錯イオンの濃度をほぼ一定に保つと見なすことが出来る。従つて律速段階 (iii) の反応速度はビニルイオンの濃度によつて決るから、(ii) の関係によりアセチレンの吸着量に比例することになる。酢酸ビニル合成反応の反応速度がアセチレンの圧につき一次であることもこのようにして説明される。

1) 吉川・小笹・山下：高分子化学，9，240 (1952)。

15. 酢酸ビニルの重合に対するアルデヒドと酸素の触媒作用

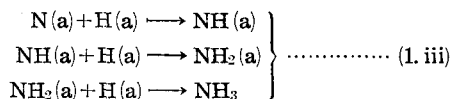
千谷利三・松本昭・飯塚義助 (都立大)

酢酸ビニルの重合速度を膨脹計を用いて測定した。その結果によれば、粗製ビニルを酸性亜硫酸ソーダで取扱つてアルデヒドを除去すると、酢酸ビニルの重合速度は、約 1/3 に減少した。また同じく粗製の酢酸ビニルを真空蒸溜することによつて、酸素を除去すると、その重合速度は約 1/6 に減少した。この二つの実験結果から、酢酸ビニルの重合に対しては、アルデヒドと酸素とが共同して触媒作用を持つてゐることを示す。それで、重水素を用いてしるしをつけたアセトアルデヒド CD₃CDO を約 1% だけ故意に加えて重合させたところ、生成したポリ酢酸ビニル 1 個分子について、平均約 4 個の重水素原子が移入されることを見た。そして、このようにしてできたポリ酢酸ビニルを加水分解してポリビニルアルコールにしたところ、重合体の 1 個分子についている重水素の量は、平均約 2 個に減少した。以上の結果は、酢酸ビニルの重合にあつては、アルデヒドの酸化によつて生じた、CH₃CO および CH₃ などの遊基が連鎖生起に関与して、連鎖重合体の末端に附着するものであり、そして、加水分解によつて、之の中の水素原子の若干個が失われるのは、CH₃CO なる原子団のエンノル化によつて、CH₂:C(OH) なる水酸基を生じるのによるものであろう。

16. 高圧アンモニア合成の機構

榎本三郎・堀内寿郎 (北大触媒研)
小林晴夫・岡本 剛 (北 大 工)

先ず化学量数と n の決定法について述べる窒素分子 1 個と水素分子 3 個から 2 個のアンモニア分子が出来る全反応 N₂+3H₂=2NH₃ が次の素反応によつて構成されて居ると仮定する。



ここで (1. i) 及び (1. ii) は各々窒素分子及び水素分子が触媒面に於て吸着窒素原子 N(a) 及び吸着水素原子 H(a) となる素反応である。(1. iii) は N(a) が H(a) を 1 個宛触媒面で拾つて NH₃ となつて気相中に出て行く過程を表わす。

この場合、全反応が1回起る毎に(1.i)は1回(1.ii)は3回(1.iii)は2回起らなければならない。この整数を化学量数と呼ぶ。堀内と榎本は平衡に於けるアンモニアの分圧が小さいとき、平衡の附近で次の関係が成立つことを示した。

$$\log(x_e - x) = -r, t + \text{const} \quad x < x_e \quad (2.S)$$

$$\log(x - x_e) = -r, t + \text{const} \quad x > x_e \quad (2.D)$$

$$\text{ここに, } r_1 = \frac{\bar{r}_e}{n} \left(\frac{1}{x_e N_2} + \frac{9}{x_e H_2} + \frac{4}{x_e} \right) \quad (3)$$

x はアンモニアの分圧、 x_e 、 $x_e N_2$ 及び $x_e H_2$ は平衡に於けるアンモニア、窒素及び水素の分圧、 t は時間、 \bar{r}_e は平衡に於ける一方方向きの速度であり平衡に於てアンモニアと窒素分子との重窒素交換反応から次式によつて求められる。

即ち

$$\bar{r}_e = \frac{x_e}{2t} \log \frac{z_0 - z_\infty}{z - z_\infty} \dots\dots\dots (4)$$

z_0 、 z は各々最初及び t 時間後の重窒素原子率を表わし、 z_∞ は重窒素の Natural Abundance を表わす。之等の測定値を(3)式に入れば律速段階の化学量数 n が得られる。

堀内と榎本は Al_2O_3 及び K_2O を助触媒とする合成触媒を用いて混合ガスを静止させ、又は循環させて $450^\circ C$ 圧 400 cm Hg の状況で r_1 及び z の測定を行つた。 n の結果、静止又は循環法のいずれの場合でも化学量数2を得た。同時に r_1 の温度変化の係数を求めて 33 Kcal なる値を出した。従つて律速段階は(1.iii)の素反応のいずれかにあることが結論される。

堀内及び豊島はアンモニア又はアンモニアと水素との混合物の常圧に於けるアンモニアの分解反応速度を実測し、その結果を統計力学的に解析して $N(a) + H(a) \rightarrow NH(a)$ が合成反応の律速段階であることを結論した。この結果は上記の $n=2$ なる結論とよく一致する。但しこの結論は触媒面上の吸着が充分少ないか或いは多くてもすべての素反応速度(吸着が現状のまま、その素反応の原系の活量が、それ以外の素反応がすべて平衡にあるとき持つ値になつたとき現わすべき反応速度)が同じ割合で変るとしたときに正確に云えることである。その事は保証されないから高圧減では例えば(1.i)が律速段階になつて、従つてその化学量数が1になるかも知れない。併し之等の結果に基づいて推論すれば、実装置程度の高圧に於てもこの素反応が律速的であつて従つて律速段階の化学量数が2であること

が推論される。応用上重要な高圧域の知識を得るためにはその状況に於ける化学量数をきめておかなければならない。そのためには比較的扱い易い圧域 30 気圧 を採んで次の方法による実験を行つた。

混合ガスを静止させ一定時間毎にその一部を採取してアンモニアの含量を測定した。一方低圧の場合と同様に N^{15} を含むアンモニアを用いて \bar{r}_e を定め、(3)によつて律速段階の n をきめた。

アンモニア合成触媒は前の循環法に使つたものと同じものを用いた。還元は純水素を触媒層に通じて行い、出て来たガスを1時間液体空気に浸したトラップ中を通過させ痕跡程度の水しか認められない迄迄行つた。原料ガスはアンモニアを分解して窒素と水素の比 $1:3$ のガスを精製して使つた。装置は真空をも兼ねて重窒素アンモニアを自由に加へたり引出したりすることが出来、又正確にその分量を計量出来る様に配置した。

以上の実験により $n=2$ なることが確かめられた。即ち常圧に於ても 30 気圧 に於てもアンモニア合成の機構が変わらないことが云える。

17. 固定層触媒流動気体中に於ける同位元素交換反応速度

森田徳義・阪田貞弘(名大工)

固態触媒気体反応を動的方法によつて行ふ時は、反応物及び生成物の濃度が場所によつて異なる事、それによつて流速方向及び直角方向への拡散効果を生ずる事、反応によつて分子数に変化を生ずる場合は容積変化を起し接触時間に変化を生ずる事、反応熱による温度の局部的及び時間的変動を生ずる事などの理由によつて、単一な速度解析の方法をたてる事が困難である。この事は均一系反応に於ても同一であり、動的方法による均一系反応及び不均一系触媒反応の速度解析法については古来多数の研究が為されているが、特に近時工業反応速度論の立場からの研究が多い。

一般の化学反応に対し同位元素交換反応は次の特徴を見えている。第1は副反応を伴わなない純粋な同位元素交換反応は反応熱が殆んど零であるから外的条件による以外温度の変動を考慮する必要が無い事、第2は反応の進行に拘わらず化学組成には変化が無いから触媒と化学的には吸着平衡の状態にあつて一定値を保つ事、第3は同位元素効果が無視し得る限り常に1次反応として進行する事などである。これらのうち最後の事は反応の機作を推定する上には却つて不都合な

場合もあるが、交換反応の速度が見掛け上1次となる事は純粋な交換反応の速度を時間的に追跡して行つた時の事であつて、反応ガス分圧に比例するとは限らないからその検討、並びに速度の温度係数などから推定することができる。

交換反応の速度に関する既往の理論及び実験は何れも均一系反応又は静的不均一系反応に関するものであつて、流動系の交換反応を特に論じたものは殆んど見当たらない。最近 Rogers¹⁾ がオルト・バラ水素転移の流動系接触反応の速度を論じたものが目につく程度である。森田²⁾ は酸素水蒸気間の酸素原子接触交換反応の速度を固定層触媒流動気体系にて測定し、交換反応の真の速度を次式で表わした。

$$r = \frac{N_0 N_w}{z(N_0 + N_w)} \left\{ \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_C} \right) \frac{237}{T} \right\} \times \{-\ln(1-x)\} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{但し } x = (\Delta\delta_0 - \Delta\delta) / (\Delta\delta_0 - \Delta\delta_e) \dots\dots\dots (2)$$

この関係の誘導には気体流動の影響は考慮に入れて無いが、 r は今問題にしている交換反応の律速段階及びその抵抗が一定である限り一定なるべき量であつて、経過反応時間によつて変化しない筈である。従つて反応ガス供給速度、触媒層高等の反応条件の変化によつて生起する r の変化は直ちに反応抵抗の変化を指示する事となり、それを基として反応速度に影響を与える因子の解析を為し得る。又(1)式は触媒層の単位反応数と次の関係にある。

$$n(R) = \frac{z}{\text{H.R.U.}} = \int_{\Delta\delta}^{\Delta\delta_0} \frac{d(\Delta\delta)}{\Delta\delta - \Delta\delta_e} = \ln \left(\frac{\Delta\delta_0 - \Delta\delta_e}{\Delta\delta - \Delta\delta_e} \right) = -\ln \left(\frac{\Delta\delta - \Delta\delta_e}{\Delta\delta_0 - \Delta\delta_e} \right) = -\ln(1-x) \dots\dots\dots (3)$$

よつて(3)式を基礎としてでも反応条件の影響を吟味することができる。これらの方法の適用可能範囲についても考察してみる。

- 1) J. D. Rogers: Ind. Eng. Chem., 45, 1574 (1953).
- 2) N. Morita: Bull. Chem. Soc. Japan. 15, 166 (1940).

記 号:

N_0 = Feed concentration of gaseous oxygen twice of molecules of oxygen per unit volume of feed gas.

N_w = Feed concentration of water vapor, molecules of water per unit volume of feed gas.

$n(R)$ = Number of reaction unit.

r = Exchange reaction rate, atoms of oxygen

exchanged per unit time per unit volume of reactor.

x = Conversion, net fraction of heavy oxygen atoms exchanged.

T = Temperature of catalyst bed in °K.

z = Height of catalyst bed.

$\Delta\delta_0$ = Initial excess density of heavy oxygen water.

$\Delta\delta$ = Excess density of heavy oxygen water after exchange reaction.

$\Delta\delta_e$ = Excess density of heavy oxygen water when equilibrium is reached

ρ_B = Bulk density of catalyst bed.

ρ_C = Solid density of catalyst.

τ = Contact time.

18. 気態酸素水蒸気間の酸素原子接触交換反応速度

° 阪田貞弘・森田徳義 (名大工)

固定層触媒流動気体系に於て行われる気態酸素と水蒸気との間の酸素原子交換反応の真の速度が、触媒層の高さ及び混合気体の流速によつて如何に変化するかを検する目的で、次の実験を行つた。

使用触媒は酸化クロム及び酸化マンガンの種類を、夫々次の操作によつて苗木カオリンに保持成型せしめたものである。

a. 酸化クロム触媒: 再結晶したクロム明ばんの水溶液にアンモニア水を滴加して水酸化クロムとなし、傾瀉洗滌を反覆して後濾取し、110°Cで22時間、更に500°Cで5時間保つ。焼成物1部、苗木カオリン3部に少量の蒸留水を加えて混和し、真鍮製のプレスで押し出し0.2×0.2 cmの円柱形に成型、後風乾する。反応管に充填後700°Cで酸素を約8時間通じて前処理とする。斯様にして製した触媒の反応に対する活性度は、最初やや低下するが其の後は実験誤差の範囲内で一定条件下に於て一定の交換率を示した。

成型並びに前処理を行つた後の媒触の密度は、トルオール置換により3.10、水銀置換により1.02であつた。

b. 酸化マンガン触媒: 硝酸マンガン水溶液より出発した以外は酸化クロムの場合と同様に処理したものである。

a. b. 何れも使用反応管に充填した場合、見かけの充填空間率は0.75を示した。

実験法: 反応気体としては、電解又は市販ポンペの気態酸素と水の分離によつて得た重酸素水とを用い

た。装置は反応気体の流量によつて二種類使用した。

a. 反応気体流量の小なる場合 [流量一定 = 1 cc/sec (N.T.P.)] 反応管は硬質硝子製、内径 1.7 cm で触媒層の前後には 10~20 メッシュの石英粒を充填し、錫浴中に垂直に浸漬した。錫浴の温度を熱電対により千野熱電温度計で調節した。反応管温度は 400~500°C 酸素と水蒸気の混合比 2:1 にした。実験は酸化クロム触媒につき行き触媒層の高さを 0.6, 1.0, 1.8, 3.0 cm に変化せしめた。反応気体は反応管を通過した後寒剤で冷却したトラップ中に水蒸気のみを残して放出される。捕集された水について重酸素濃度を浮秤法で測定して交換率を決定した。

b. 反応気体流量大なる場合 [流量 65~110 cc/sec (N.T.P.)] 反応管は石英製、内径 1.6 cm、全長 75 cm で水平に位置せしめた。此の反応管を銅管製アスベスト被覆の電気炉中に収めた。管中触媒層の前後に石英粒を、そして更に其の両端を磁製皿で支えた。温度は触媒層の前目に挿入した熱電対により千野熱電温度計で調節し、同時に触媒層後面の温度も他の熱電対によ

り測定した。

此の場合の実験条件は次の通りである。

觸 媒	層高 (cm)	反応気体流量 (cc/sec)			反応管温度 (°C)
酸化クロム	30.0	65	85	110	430~580
酸化クロム	29.4	65	85	105	380~550
酸化クロム	2.1	105			550~720
酸化マンガン	5.8	65	85	105	350~740

結果： 予め交換反応速度に対する混合気体分圧の影響を検する目的で、酸素水蒸気の何れか一方の分圧を一定とし、他の成分の分圧を減じ、その減少に等しい量の酸素を補給した反応気体を用いて実験を行った。その結果この交換反応の速度は酸素の分圧に関係し、水蒸気分圧には殆ど無関係である事が判つた。

次に上記の方法によつて触媒層高及び気体流量の影響を測定した結果は次の例に示す如く整理した。

反応管温度 500°C, 酸化クロム触媒

種々なる条件の下に於ける測定の結果次の事が認

実験番号	層高	流量	混合化	x	$1-x$	$-\ln(1-x)$	r
9	0.6	1.0	2.0	0.491	0.509	0.675	3.55×10^{-8}
19	1.0	1.0	2.0	0.650	0.350	1.049	3.21
26	1.8	1.0	2.0	0.717	0.283	1.260	1.92
13	3.0	1.0	2.0	0.802	0.198	1.566	1.65
404	29.4	63.7	2.08	0.492	0.508	0.675	5.00
508	29.4	101.7	1.11	0.517	0.483	0.728	8.05

められた。真の交換反応速度 r の値は一定温度に於ても、層高、流量によつて若干変化する。これを空間速度で整理してみると、 r は空間速度の増加により増加する傾向を有して居る。これは反応空間に於ける流動方向の同位元素的な拡散の効果として、少なくともその一部分を説明し得る。その他流速の接触機作への影響も考えられる。異なつた温度に於ける測定結果より、交換反応の賦活エネルギーを求めてみると、酸化クロム触媒については約 25 Kcal/mole、酸化マンガン触媒については稍低く約 10 Kcal/mole である。此の値についても考察を行う。

19. 高圧水素添加工程の型式と接触反応機構 (第 1~3 報)

森川清 (東工大) 高木智雄 (日本揮発油)

演者等は終戦後中国東北区に在留中中国の科学技

術者と共に数年に亘り、(I) 頁岩直溜精製軽油の高圧気相水素添加分解によるガソリンの製造、(II) 頁岩直溜粗軽油の高圧水素添加還元による精製軽油の製造、(III) 頁岩粗油 (乾溜原油) の高圧液相水素添加による軽油溜分の製造という関連した三工程の実験室的研究、パイロットプラント及び工業化試験を行つた。ここに実験結果の概要とその理論的考察の結果を報告し、各位の御批判と御教示を仰ぎ度いと思ふ。

第 1 報 頁岩直溜精製軽油の高圧気相水素添加分解工程

元満州人造石油 K.K. 撫順工場 (旧満鉄石炭液化工場) の復興建設に就いては既にその概要を發表した¹⁾。当初は先ず技術が比較的簡単な気相水素添加分解技術を採用する事とし、研究を開始した。

1. 反応型式 固定触媒、気相接触反応型
2. 触媒 M_2O_3 +活性白土 (1:9 重量比) が最も活

性大、触媒層の均一流通、圧力差等を考え径約7mmの球に成型。

3. 原料油、本工程に使用する軽油は炭化水素のみより成り、酸素、窒素化合物特に後者を忌避する。之が為頁岩直溜粗軽油を濃アルカリ液で煮沸して数%のニトリルを分解した後濃硫酸、稀アルカリ洗滌を施して精製し、高圧水添に供した。この様に精製した軽油は尚0.3%近くの硫黄を含有するので、 MoS_2 の還元を防止し、触媒の寿命は永い。

4. 化学反応 頁岩精製軽油に約40%のオレフィン含有し、UOP特性因子 $K=11.7$ 、300°C附近の低温でC=C結合の水添飽和が起り、390°C以上でC-C結合の水添分解が起る。

5. 反応熱 C=C結合の水添飽和熱は、約30 Kcal/molの発熱である。本反応を気相反応筒の前に設置した半液相反応筒中で進行させ、反応熱を反応系の温度上昇に利用した。C-C結合の水添分解反応熱は10~13 Kcal/molの発熱反応である。若し反応熱を適宜除去しないと反応系の温度は加速度的に上昇し、600°Cを超過した実例がある。工場装置では循環水を冷却用として、棚式触媒層各段の中間に導入して反応温度の調節を計った。正常運転に於ける反応熱は約40 Kcal/mol 或いは約200 Kcal/kg 原料油である。

6. 運転成績 主要反応条件、全圧力200 atm、反応温度400~440°C、反応相に於ける水素対油モル比約20:1、液空間速度約0.7、工場の最長連続運転期間3カ月、生成油収率約105 vol. %、生成油のガソリン(150°C以下溜分)含量約30~40 vol. % 装油量を一定にし、装油量を増加すると接触時間は減少するにも拘らず生成油のガソリン含量は殆んど変化しない。装油量を一定にし装油量を増加すると接触時間は殆んど変化しないのに生成油のガソリン含量は減少する。又反応率の高い程生成ガソリンのオクタン価(CFRモーター法で約60)は2~3単位程度高くなる。分解と同時にパラフィンの異性化が進行する為か。

7. 理論的考察 半液相反応筒に於ける水素の溶解度と消費量、溶解速度と消費速度を推定比較した結果、水素が拡散して触媒表面に到達する階段が律速階段でなく、触媒表面の反応が律速段階であることが判つた。次にパイロットプラント及び工場装置の運転の結果から気相水添分解に就いて次式が導かれた。

$$x \cong k\theta r e^{-\frac{E}{RT}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{-dn_0}{dt} \cong K P_{H_2}^1 P_{O_2}^0 e^{-\frac{E}{RT}} (CT)^{-1} \dots\dots (2)$$

此処に x 生成油のガソリン含量 vol. %, θ 接触時間 sec, r 水素対油モル比, E 見掛の活性化エネルギー, T 反応温度 °K, R ガス定数, $-dn_0/dt$ 原料油の水添分解速度 mol/sec, P_{H_2} 水素の分圧 atm, P_{O_2} 油の分圧 atm, 此の場合は $P_{O_2}^0=1$, C 反応ガス混合物の圧縮係数, kK は原料油、装置等により決る比例定数。

左記関係式より油分子は水素分子に比して強く且つ優先的に吸着され、触媒表面は油分子で略飽和され、水素分子は比の吸着層を縫つて、触媒表面に到達するものと推定される。尚 K 及び E の値は原料油の精製度の高い程大きく、低い程小さい。之は原料油中に残留する毒素(ニトリル類)が活性度の高い活性中心から次第に被毒して行く為であると説明され様。

第2報 頁岩直溜粗軽油の高圧気相水素添加還元工程

第1報の水素添加分解工程の運転を約1.5年継続した後、直溜粗軽油の高圧気相水素添加還元工程を工場に適用した。

1. 反応型式 固定触媒、半液相及び気相接触反応型。

2. 触媒 MoS_2 + 活性炭 (1:14) 半液相反応筒内の液態熱油中に長時間浸漬しても崩壊しない機械的強度の大きい触媒。

3. 原料油 頁岩乾溜原油を蒸溜して得られる直溜粗軽油はフェノール類、ピリジン及びピロール類、ニトリル類及びフラン類を約5%宛含有し而も不飽和性が大きい。極めて酸化され易く、空気に接触すると容易に暗色化する。

4. 化学反応 上記粗軽油をパイロットプラントに供試すると容易に遊離炭素或いは軟コークス様物質を析出し、反応筒入口部等に管閉塞を起し、運転不能となる。パイロットプラントでは反応筒外部より電気加熱しているので管壁温度は反応温度より50~100°C高い。之が為原料油は過熱され、触媒が存在しない場合はコークス化を起すものと結論された。

5. 半液相反応筒 300~350°C附近でC=C結合の飽和、ONS化合物の水添還元、特に酸化重合或いは縮合に依つて生成された高分子アスファルト様物質を水添して揮発性物質に変化させる為固定触媒を容れた予備水添反応筒を気相反応筒の前に設置した。本反応筒内では原料油は過剰水素の存在の下にフラッシュ蒸発を起し反応筒の底部より頂部に至るに従い反応熱により温度を上昇すると共に蒸発率を増大し、遂に360~380°Cにて乾点に達する。

工場装置では熱交換器に依り過熱される事なく予熱され、更に半液相反応筒内で低温接触水添を十分進行させたので、コークス化を起す事なく2カ月に亘る長期試運転を無事終了した。

6. 反応熱、オレフィンの水添飽和、ONS化合物の水添還元による飽和炭化水素の生成は何れも大きな発熱反応であつて、300~330°Cで進行する。此の水添還元反応が完了した後にC-C結合の水添分解反応は殆んど進行しない。之はON化合物の水添還元によつて生成したH₂O(V)、NH₃が抑制作用を呈する為であると解釈される。之が為水添分解工程の場合と異なり反応熱の蓄積に依る反応温度の加速度的上昇と云う危険は無かつた。

7. 理論的考察 極性化合物の水添還元が半液相にて優先的に進行する事及び極性化合物が存在するとC-C結合の水添分解が著しく妨碍される事等から、之等ONS化合物はその極性の為炭化水素よりも強く優先的に触媒表面に吸着され、而もその際極性基が触媒面に吸着され、アルキル基は空間に立つものであると推定した。

第3報 頁岩乾溜原油の高圧液相水素添加工程

元満鉄中央試験所の石炭液化パイロットプラントを改良復興し、表題の研究を行つた。

1. 反応型式 懸濁触媒液相接触反応型
2. 触媒 (NH₄)₂M₆S₄粉末、M₆S₃沈澱、FeS沈澱。
3. 原料油 主溜分200~500°C(常圧換算)、常圧下にて蒸溜すると約350°Cにて分解が始まる。不飽和性大でONS化合物を多量含有する。
4. 主要運転成績 1) 生成油の中約350°Cの高温分離筒内にて凝縮せず冷却器にて凝縮する軽溜分は暗色であるが、高温分離筒底部より排出される重溜分は静置すると触媒を沈積しパラフィン析出して淡色ゼリー状になる。2) 反応温度約430°C迄は300°C以下収率は約20%であるが、440°C以上になると急に収率を増し30%以上となる。3) M₆S₃とFeSとの接触水添性能には大差あるにも拘らず反応成績に対する触媒の種類及び使用量の影響は小さい。4) 反応筒内に触媒の蓄積が徐々に進行し約30wt%にも達する。5) 温度が高過ぎるか或いは水素対油モル比が大き過ぎると高温分離筒底部からの排出油は淡色となり触媒の存在が認められなくなる。温度を低下するか或いはモル比を小さくすれば再び排出油は黒色となり触媒を含有して来

る。6) 反応筒底部形状を円錐形に改造すると共に反応筒を2本直列につなぎ、第一反応筒を約400°Cに、第二反応筒を約450°Cに保持した処、コークス化を起すことなく反応は円滑に進行する様になつた。7) 生成油を真空蒸溜して含有される溜分を検討した処、450°C(常圧換算)以上の高溜分は略々完全に消失していた。8) 反応温度430°C以下の見掛の活性化エネルギーは約25~30 Kcalであるが、450°C以上になると55 Kcalを超過する。

5. 理論的考察 1) 反応筒底部に入つた原油は水素蒸溜を起すと共に水添還元を受ける。此の場合温度が高過ぎるか或いは水素対油モル比が高過ぎると流動型式は溢流型から蒸発型に移る。2) 反応筒内にて触媒の蓄積が起り、触媒濃度は底部にて大きく頂部に至るに従い減少する。底部の形状が円筒の場合は底部隅に触媒の蓄積を起し(渦流を生ずる為か)、コークス化の誘因となる。円錐形に於ては斯かる事なく反応は円滑に進行した。3) 本型式の反応に於て触媒の沈降を防止する為には触媒の終末速度以上の直線上昇速度を水素気泡により媒体に付与せねばならぬと考えられる。今此の水素ガス攪拌を支配する主要因子が水素ガスの直線上昇速度であるとすると次の関係がある為、実験規模の小さくなる程不利となる。即ち温度、圧力、油の液空間速度、水素ガスの直線速度が一定で而も反応筒が相似の場合は、水素対油のモル比 r は筒径 d に逆比例する。換言すれば径の大きい反応筒ではモル比が小さくても十分の水素ガス攪拌効果を期待し得るが、実験室規模の小口径の反応筒の場合はモル比を大きくしななければならない。然しモル比を大きくすると蒸発型に移り易くなる。此処に装置の規模に基づく矛盾が存在する。4) 水素及び油蒸気の影響筒内の滞留時間は数十秒で而も触媒と接触しないが、液態で通過する。重溜分の滞留時間は数時間である。従つて原料油中の低溜分は十分に反応を受けず素通りするが、重溜分は殆んど完全に水添分解を受ける。5) 水素の溶解速度は反応速度に比し大きく律速段階とはならない。6) 極性化合物の水添は400°C附近で接触的に進行して一部300°C以下の溜分を生ずる。然し450°Cの高温を要する事、 E の値が60 Kcalに近い事、触媒の影響の見られない事実から見て、炭化水素の水添分解は非接触的に進行するものと考えられる。之は高分子の炭化水素が高濃度に触媒表面を被覆する為、C-C結合が活性化吸着を受ける余地が無く堅型に吸着される事に基因するものとすれば説明がつくと思ふ。

以上の様に使用する原料油の種類と目的とする製品が異なるに従い、採用する高圧水添反応工程の型式が異なり、又その反応の起る相の種類、流動機構、触媒の形態及び使用法、接触反応機構等が異なつて来る。講演に際しては系統図等を用いて説明する予定である。

- 1) 森川清・高木智雄：高圧水素添加工場の復興建設概要、化学工学、昭和29年3月號掲載豫定。

20. 吸着等温線の反応速度論的解釋

児玉信次郎・門田憲章(京大工)

固体表面による気体吸着に関する研究は実験的にも理論的にも数多くの報告があるのであるが、その特性を图示するには古くから圧力-平衡吸着量関係(吸着等温線)、温度-一定圧吸着量関係(吸着等圧線)及び温度-一等吸着量圧力関係(吸着等量線)が用いられている。このうち理論的取扱いが多数の人によつて試みられた一応の成功を得ているものは吸着等温線であり、低温に於ける物理吸着による触媒の比表面積を求めるB.E.T法及びその修正理論は既に実用に供せられて居り、吸着等量線に於てもClausius-Clapeyronの式を用いて微分吸着熱の計算が可能である。之に対して吸着等圧線については多くの実測がなされているにもかかわらず現在に到るまで何等かの物理的性質に対応するような理論的取扱いがなされていない。演者等はさきに石油合成触媒の研究を行つた際に諸種の助触媒を単独或いは多元的に添加した触媒による反応気体の吸着実験を行い、それらの吸着等圧線の比較から触媒の性能との間に密接な平行性殊に助触媒間に相互作用の存在することを定性的にはあつたが一応説明することができた。

その後更に動力学的な立場から考察をすすめた結果等圧線の極大値の温度軸上に於ける位置ならびにその形状から吸着の活性化熱ならびに吸着熱を評価することを試みその結果が全く独立に行われた実測値と良好な一致を示したのでその方法の概要を報告する。

吸着等圧線はH. S. Taylorの歴史的説明によれば、低温に於ける物理吸着とより高い温度領域に於ける活性化吸着の両者よりなりいずれも発熱過程であるために、その平衡吸着量は低温に於て大であり温度の上昇と共に減じ、ある極小値を経て活性化吸着に対する部分に極大値を持つこととなり、これはある温度以下では両種の吸着の間に偽平衡が存在するためである

と述べられているのであるが、これは極小値の生ずる温度から考えて、物理吸着程度の吸着熱では活性化吸着に影響を及ぼし得ない程度の少量の平衡吸着量しか存在しない高い温度領域にこのような極小値及び極大値があらわれる場合も見出され、物理吸着との相互作用は等圧線の説明に役立たない場合が生じた。

所で活性化熱を必要とする一般の化学反応に付て考えるとその速度は主として活性化熱のBoltzmann因子によつて支配を受けるものでその大きさによつて反応速度はある温度以下では急激に低下するものである。吸着特に活性化吸着の速度論的取扱いは通常の化学反応と同様になされるべきものであり、すでに知られているようにH₂, O₂, N₂等の気体は触媒表面の吸着の生起する場所(以下かりに吸着中心としておく)に原子状に解離して吸着される。従つて之の過程を可逆反応と考えれば、その動力学的速度式は相互作用なく互に同等な吸着中心群について

$$\frac{1}{A} \frac{d\theta}{dt} = k_1 [G] (1-\theta)^2 - k_2 \theta^2 \dots\dots\dots (1)$$

であたえられる。ここに

- A: 触媒についてえらばれた測量単位についての吸着中心の数
- k₁, k₂: 吸着及び脱着速度定数
- [G]: 吸着気体の気相濃度

である。

実際に解離吸着の速度が、(1)式で代表せられるかどうかは、大いに問題であるが、かりに活性化熱が数Kcal/mol宛異なるような吸着中心群が存在するとすればある一定の温度については活性化熱の大なるものに対する吸着速度は現に測定せられつつある吸着中心群上に於けるそれよりも遙かに小であり、又その反対に活性化熱の小なるものに対しては遙かにすみやかに平衡に到達する。活性化熱が連続的に分布しているか、或いは吸着原子間に相互作用のある場合は(1)とは異なる速度式を必要とする。

今(1)について絶対反応速度論的取扱いをを用いてk₁及びk₂を諸種の温度について計算するのに、活性化熱E₁及び吸着熱Qの値が問題になつてくるのであるが、E₁とQについて通常考えられる範囲で組合せを作ることによればある特定の気体については、E₁, Q及び時間tをパラメーターとして動力学的な等圧線をえがくことが出来る。(1)を積分してk₁, k₂に分配函数を若干の省略を行つて代入すると

$$\theta = \left[1 + \sqrt{\frac{F_0}{[G]} e^{-Q/RT}} \coth \left\{ \frac{kT}{h} \sqrt{\frac{[G]}{F_0}} e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot t \right\} \right]^{-1} \quad (2)$$

を得る。ここに

F_0 : 吸着気体の気相に於ける分配函数

k : Boltzmann 定数

h : Planck 定数

で, transmission coefficient はかりに 1 に等しいと

し $A=1$ になるように濃度単位をとり, f_s, f_a は振動状態のみよりなり, 従つて近似的に殆んど 1 に等しいと仮定したものである。軽水素について(2)式により理論的等圧線群を作り評価値と実測値を比較すると表の通りで, 活性化熱の実験値は一例しかないが, 吸着熱に於ては実測値そのものが同一実験者によつてもかなりひろい巾を持つて居るのでこの程度の推定値でもモデルならびに近似の程度からみてむしろよく適いすぎる程であると考えられる。

觸媒	等圧線實測者	E_1 (Kcal/mole)		Q (Kcal/mole)	
		推定値	實測値及び實測者	推定値	實測値及び實測者
Ni	Benton	5~8	—	5~10	10~26 菅 10~15 Taylor 10~30 Fryling
Co	兒玉・松村	12~15	—	15~20	11~19 菅
Fe	Morozov	10~13	10.4 Emmett及び Brunauer	12~15	5~17 菅 10 Emmett 20 Morozov
Cu	Lewis, Taylor	12~15	—	15~20	9~14 Ward 4~16 Taylor 11.5~17.5 Fryling 21 菅
W	Frankenburger	13~15	—	15~20	18~28 Roberts

21. 確率論と統計力学

永 廻 登 (東工大)

確率論と統計力学とは本来密接な関係があるべきものであり, 両者が互に連絡して双方の学問の進歩したこともあるが, 独立に研究が行われていることが多いために, 思考の経済上非常に損をしている面も甚だ多い。本稿の目的は簡単な確率論を統計力学の基礎的問題に応用して, 従来相当複雑な取扱いをされていることが非常に簡単に解決され且つ物理的内容を明確ならしめることができることについて報告するのにある。触媒化学の研究には統計力学が用いられることが多く, 且つ統計力学の研究も比較的多いからこの討論会に発表して御批判を賜り度い。

§1 簡単な理論分布の性質

簡単な理論分布の一例として先ず二項分布を考えたとエネルギー ε_i の状態が g_i 個に縮退しているとき, g_i 個の細胞の各々に入る分子の数は 1 個又は 0 であるとするとは Fermi-Dirac 統計に対応するわけであるが, g_i 個の細胞に n_i 個 ($0 \leq n_i \leq g_i$) の分子の入る確率は次式で表わされる。

$$p_{n_i} = \binom{g_i}{n_i} p_i^{n_i} (1-p_i)^{g_i-n_i}$$

$$\left(\sum_{n_i=0}^{g_i} p_{n_i} = 1, \bar{n}_i = g_i p_i, \sigma_i^2 = g_i p_i (1-p_i) \right) \quad (1)$$

上式に於て統計力学に於て用いる Stirling の近似式 $x! \approx \left(\frac{x}{e}\right)^x$ が階乗の項について適用できるとすれば

$$p(n_i = \bar{n}_i) = \frac{g_i!}{(g_i - \bar{n}_i)! \bar{n}_i!} \left(\frac{p_i}{\bar{n}_i}\right)^{\bar{n}_i}$$

$$\left(1 - \frac{\bar{n}_i}{g_i}\right)^{g_i - \bar{n}_i} \approx 1 \quad (2)$$

となる。

同様な関係が Bose-Einstein 統計に対応した poly-a-Eggenberger 分布 (負の二項分布) に於てもある。

即ち

$$p(n_i = \bar{n}_i) = \frac{(g_i + \bar{n}_i - 1)!}{(g_i - 1)! \bar{n}_i!} \left(\frac{p_i}{1+p_i}\right)^{\bar{n}_i}$$

$$(1+p_i)^{-g_i} \approx 1 \quad (3)$$

但し

$$\bar{n}_i = g_i p_i, \sigma_i^2 = g_i p_i (1+p_i) \quad (4)$$

又上の何れの分布からも $g_i \gg \bar{n}_i$ として Maxwell-Boltzmann 統計に対応して, Poisson 分布が得られて

$$p(n_i = \bar{n}_i) = \frac{e^{-g_i p_i} (g_i p_i)^{\bar{n}_i}}{\bar{n}_i!} \simeq 1 \quad (5)$$

§2 エネルギー分布則とエントロピーの値

上に得た結果を他のエネルギーの状態にも適用して, 各々のエネルギーの状態に分子の入る事象は互に独立とすれば, Fermi-Dirac 統計の場合には, 縮退度 g_0, g_1, \dots, g_i 個の細胞に夫々独立に n_0, n_1, \dots, n_i 個の分子の入る確率は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} p(n_0, n_1, \dots, n_i) &= \frac{g_0!}{(g_0 - n_0)! n_0!} \\ &\times \frac{g_1!}{(g_1 - n_1)! n_1!} \times \dots \times \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!} \\ &\times p_0^{n_0} p_1^{n_1} \dots p_i^{n_i} \times (1 - p_0)^{n_0} (1 - p_1)^{n_1} \dots (1 - p_i)^{n_i} \\ &= \prod_i \binom{g_i}{n_i} \prod_i p_i^{n_i} (1 - p_i)^{g_i - n_i} \end{aligned} \quad (6)$$

前節に述べたところにより, 階乗の項を統計力学に於て用いる Stirling の近似式で表わされるものとすれば

$$\begin{aligned} \prod_i \binom{g_i}{n_i} \prod_i p_i^{n_i} (1 - p_i)^{g_i - n_i} \\ = W_0 \prod_i p_i^{n_i} (1 - p_i)^{g_i - n_i} \simeq 1 \end{aligned} \quad (7)$$

$s = k \ln W_0$ とすれば

$$s = -k \sum g_i p_i \ln \left(\frac{p_i}{1 - p_i} \right) - k \sum g_i \ln (1 - p_i) \quad (8)$$

(1)よりこの系の平均分子数:

$$\bar{N} = \sum g_i p_i \quad (9)$$

又この系の平均エネルギー:

$$\bar{E} = \sum \varepsilon_i g_i p_i \quad (10)$$

エネルギー分布則を求めるために次の熱力学関係式を用いる。

$$d_s = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{P}{T} dV \quad (11)$$

この系ではエネルギー ε_i の状態の縮退度を g_i として与えているが之れは容積を定めないと定まらないからこの系での変化は容積は一定とし上式右辺の第三項の変化は考えない。

又 $E = \bar{E}$, $N = \bar{N}$ とすると

$$\frac{\partial s}{\partial p_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{E}}{\partial p_i} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial \bar{N}}{\partial p_i} \quad (12)$$

(8), (9)及び(10)を p_i で偏微分して

$$\ln \frac{p_i}{1 - p_i} = \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \quad (13)$$

$$\therefore p_i = \frac{\lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{1 + \lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}, \quad \left(\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}} \right) \quad (14)$$

$$\bar{n}_i = g_i \frac{\lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{1 + \lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (15)$$

$$s = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T} \pm k \sum g_i \ln \left(1 \pm \lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) \quad (16)$$

同様のことが Bose-Einstein 統計の場合に成立つて(15)及び(16)の一及び+のちがいを生ずる。

§3 グランドカノニカル集合の分子類及びエネルギーの分散

上に考えた三つの場合は何れも分子数及びエネルギーの値が変化する系で所謂グランドカノニカル集合である。この場合の分子数及びエネルギーの分散は各エネルギーの状態に於て起る事象を独立としたから簡単に計算できる。

即ち

$$\sigma_{\bar{N}}^2 = \sum \sigma_i^2 = \begin{cases} \sum g_i p_i (1 \mp p_i), & (-\text{FD}, +\text{BE}) \\ \sum \bar{n}_i = \sum g_i p_i & \text{MB} \end{cases} \quad (17)$$

$$\sigma_E^2 = \sum \varepsilon_i^2 \sigma_i^2 \begin{cases} \sum \varepsilon_i^2 g_i p_i (1 \mp p_i) \\ \sum \varepsilon_i \bar{n}_i = \sum \varepsilon_i g_i p_i \end{cases} \quad \text{上に同じ} \quad (18)$$

簡単なために, 先ず Maxwell-Boltzmann 系について考えると

$$\sigma_{\bar{N}}^2 = \bar{N}, \quad \sigma_E^2 = \bar{N} \sum \varepsilon_i^2 \frac{\bar{n}_i}{\bar{N}} = \bar{N} \sigma_0^2 \quad (19)$$

確率論のチビシェフの定理を用いると

$$\begin{aligned} p((N - \bar{N}) > \xi \sqrt{\bar{N}}) &\leq \frac{1}{\xi^2}, \\ p((E - \bar{E}) > \xi \sqrt{\bar{N}} \sigma_0) &\leq \frac{1}{\xi^2} \end{aligned} \quad (20)$$

$\bar{N} = 10^{24}$ とすれば $\sqrt{\bar{N}} = 10^{12}$ となり, $\xi = 10^3$ としても, 上に考えた系では分子数が平均値から, その $10^3 \cdot 10^{12} \cdot 10^{-24} = 10^{-9}$ 離れた場合の確率は 10^{-6} 以下である。 $\sigma_0 \simeq \varepsilon_0$ 一分子の平均エネルギーとしても, この場合には大した差支へはないから, エネルギーについても同様なことが考えられる。分子数及びエネルギーの分散は Fermi-Dirac 系に於ては Maxwell-Boltzmann 系よりも更に小さいが, Bose-Einstein 系では大きい。