



Title	7月22日 午後の部：觸媒反應論
Description	討論要旨 Discussions by the Participants
Citation	觸媒, 12, 175-179
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22498
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P175-179.pdf



ルになることは理論的に絶対承認し難い。

山口 理論はよくわかりませんが、net-plane の間隔の遠いものの方向への diff. が速いとすると、実験が説明出来て具合がよいという話です。

堤 Ni の plate, wire を HNO_3 で酸化、 H_2 で還元し、之を etching したものについてやつてくれると有難い。即ち還元触媒の active center が如何なるか調べられるとよいと思う。

米田 稜が inactive だとの説は常識に反する。地金を溶かす時 active な稜が除かれて薄くなつたと考えるべきである。

山口 何となく考えにくい。

進藤 酸化膜の activity と触媒の activity と混同してはならない。

山口 etching で active point が取られたということにはなると思う。Beilby layer の薄い時(試料自体は厚い) etching なしでやると、稜が逆に厚く出た。

米田 貴説に従うと、色々な金属の酸化膜で此の様に稜が薄く出ており、面と稜における酸化膜の厚さの比が大体一定である。而もその厚さが触媒活性の目安だといわれますが、そうすると、おらゆる金属で、稜と面の activity の比は一定であるということになる。

山口 お説の通りです。

慶伊 此の論文は、active center の実体如何ということに対する御試案と思うが、此の実験と触媒実験とは比較出来るか。

山口 Ni-wire の実験でやつたらよいと思う。

島岡 fresh metal surface は得難い。既に数原子層の酸化膜がある時、更に酸化が進むと考えて取扱うべきである。

山口 細い事はよくわかりませんが、Raney-Ni, 漆原-Ni, では相当 rough な取扱いもしている。

堤 還元 Ni では Benzene, double bond, nitro-group 等の還元にたいし、それぞれ active な fraction が異なる。その点 active center の解釈があやふやではないか。最も活性な点は 0.2% 位で、腐蝕の場合は活性点の弱い所だけが残るのではないかと思う。その点御注意願いたい。

山口 ただ表面のむらを説明しただけです。

7月22日 午後の部

〔 触 媒 反 應 論 〕

6. 序 論

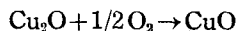
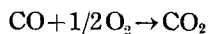
(阪 大) 広 田 鋼 藏

金属触媒の研究は最近金属酸化物のそれに比して低調になつて来た。しかし、組成的には金属の方が簡単であるから触媒作用を理論的に追求するためには金属触媒の研究を重視しなければならぬ。第一に、古くは H. S. Taylor により活性中心の名で取り上げられた触媒面の不均一性の問題がある。彼の不飽和原子価の考えは好しくないが、不均一性の原因としては先ず

第一に結晶格子面の差が考えられる。その他結晶の稜や角に特に活性がないか、又、微量不純物や格子欠陥の問題も検討されるべきである。その方法としては B.E.T. 表面積決定法、電子廻析、電子顕微鏡の他に微量分析と真空技術の発達が助けとなるであろう。

第二に、反応物の触媒表面上における状態が問題となる。水素の場合には、同位元素の他パラ・オルト状態を利用して H , H_2 , H^+ , H_2^+ の様な吸着状態が知られているが、他の物質では同位元素のみに頼らねばならない。

第三に、触媒の金属原子の可動性が問題となる。Ag を Ag^*NO_3 溶液について同位元素交換を行わせるとたちまち百層位まで交換する。又、Cu に O_2 を吸着させると Cu が表面に移動して来ることが知られている。酸素が関与する反応では酸化物触媒と関連してくる。CuO による CO の酸化反応機構は次のように考えられる。



第四に、Rideal の機構の問題がある。パラ・オルト変換の場合には、Langmuir の機構ではなく、Rideal の機構が適用されることが知られている。Rideal の機構がパラ・オルト変換反応のみに適用するのか、或いは更に普遍的なものであるのか、検討されねばならない。

第五に、金属の電子状態、特に d -電子の問題がある。

— 討 論 —

米田 CuO による CO の酸化機構を書かれたが、その場合の具体的な物理的モデルは如何。

廣田 CuO の孤立した分子という意味ではなく、結晶面上で近接している Cu 原子と O 原子という意味である。固体であるから、分子式で CuO と書くのは具合が悪いとは思う。

7. 銅表面における水素原子再結合反応について

(東工大) 佐藤 伸

戸田 Fig. 2 の (b) と (c) で放電した時としない時で、 θ が同じとしているかどうか。

佐藤 同じとしていない。

戸田 表面に降つて来る分子の数は、高圧の場合と、mean free path が問題となる様な低圧の場合とで異なるが如何。

佐藤 この圧では mean free path は問題とならない。

戸田 Print Fig. 6 で θ_2 の急激な上昇は機構 B をネグツたためといわれますが、K のためではないか。

佐藤 K を色々変えてみたが、同じく上る。

廣田 放電ガス分子の速度に Boltzmann distribution が成立しているか。

佐藤 その点考えていない。かかる方法で再結合係数を測定するのは無理で装置の改良を試みている。

堀内 activation energy として 9 Kcal はどうして出したのか。

佐藤 H を initial state とし, H を activated state とした。



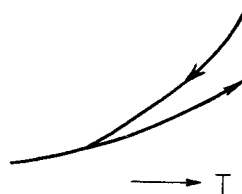
9 Kcal は semi-empirical method による。

堀内 9 Kcal と 36 Kcal とを使つて absolute rate を計算して比較してはどうか。

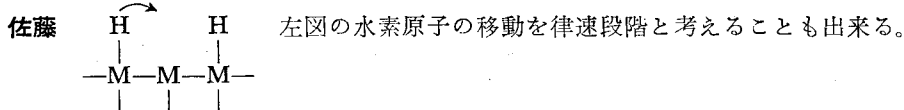
佐藤 やつて見たい。

尾崎 θ が 80°C 位で 1 で, それが hysteresis に対応するとは如何なる意味か。

佐藤 乱暴な考え方ですが, 右図は温度を下げると裸の表面に吸着がおこり, 略恒定値に達し, 逆に温度を上げて行くと下の Curve に沿う事を意味するが, これは脱離がおそいためだと考え, その分岐点を $\theta=1$ に対応させた。然し確実に $\theta=1$ であることの証明はない。



堀内 Langmuir mechanism で activation energy を 36 Kcal per. mole. $\theta=1$ として, 速度恒数は 10^{-9} mole/sec \cdot cm 2 となるがこれは小さいといえるか。



堀内・戸谷 それは Langmuir mechanism とはいえない。

佐藤 反応する相手として吸着原子が必要だから Langmuir mechanism としてよいと思う。〔以下, 堀内・慶伊・佐藤間に応答あり。〕

8. 還元銀による重酸素と炭酸ガスとの交換反応

(阪 大) 森 久・小林康司・広田鋼藏

堀内 material balance は adsorption を考えに入れてよく合うか。

小林 よい。3 時間位経ると, 内部不純物としての O が出て来るから, O 18 が薄められる。

戸田 evacuation temperature は如何。

小林 実験 B は 300°C , A は $200\sim 300^\circ\text{C}$ である。

戸田 H $_2$ O が表面に残っていないか。

小林 重大な effect を持つ程残っていない。

堀内 CO $_{\text{ads}}$ が出来ているという根拠は。

小林 CO $_2 \rightarrow$ CO $_{\text{ads}}$ + O $_{\text{ads}}$ とはならないという事で, 積極的に CO $_3$ が出来る証明はない。

森田 bulk の平衡としての, Ag $_2$ O が出来ない酸素圧でも, surface の薄層や一部に Ag $_2$ O の形のものがあつてもよいと思うが如何。

廣田 その通りである。

米田 material balance がくずれるのは, 1) contamination の軽酸素, 2) adsorption による減少, の 2 つが考えられるが contamination は余り取り上げていない様だ。

廣田 予稿には両者を扱っている。

堀内 θ はどの位か。

廣田 200°C では $\theta=1.3$ 位。但し N $_2$ による B.E.T. area を採用している。 250°C では θ

=0.6。

慶伊 吸収は如何。

廣田 250°C では slow sorption がある。これは adsorption と思う。200°C ではこれはない。

米田 surface area は如何。

廣田 B.E.T. area は 0.2 m²/gr である。

9. 銅觸媒に對するガス吸着について

(富山大) 竹内豊三郎・阪口雅一・大塚一郎

戸谷・尾崎・堀内・高石・松下・慶伊・竹内等, Fig. 2 の横軸について質疑応答。横軸は「吸着量 10⁵ cc/cm²」なることを確認。演者は単分子層完成点が横軸上色々異なつた点に出て来ると主張したが、これは絶対不可能で横軸上同一点に出るべきものであると反論された。(此の間の質疑重複, やや混乱した)。

慶伊 吸着測定の accuracy 如何。

竹内 吸着熱曲線で誤差は ±0.5 Kcal/mol。我々の装置で各測定値は reproduce したから装置を信用する限り測定結果は正しい筈である。

高石 N₂ を用い B.E.T. plot で表面積を求められず, C₂H₄ を用いたというが, Rhodin は N₂ を用いて表面積を求めている。従つて演者の実験の精度は悪いのである。この様な data と Rhodin の data とを比較するのは間違ひである。

竹内 Rhodin の実験では、吸着量をスプリング秤で測っているが、平衡圧は我々のと同じ内容のマクレオッド計及びカセットメーターを用いて測っている。

本実験で吸着熱を求めた isotherm の範囲では、吸着量が初圧に対して非常に大きいから、吸着量についての測定誤差はそれ程問題にならないと思ふ。吸着量の小さい所では平衡圧の読みの誤差がむしろ大きくなる。その点は Rhodin の実験についても同じことがいえる筈である。

小さい表面積の測定には P₀ の値の小さいエチレンを用いることはよく行われている。この場合にもエチレンでは P/v(P₀-P) と P/P₀ との間に直線関係が見出されたから、この値を用いた。その結果が前述の様に N₂ の単分子膜完結量が試料の還元温度によつて異なる結果を得た。Rhodin の単結晶板では単分子完結量が略一致しても、粉体でも同じ結果が期待されるとは限らない。

問題は粉体に対する B.E.T. 表面積測定法の信頼性にかかつて来るが、より信頼性のおける他の測定法が見出されない限り解決困難と思われる。

N₂ による B.E.T. 表面積の測定は、装置の全容積を極めて小さくすることにより或いは求められるかも知れない。別に行つて、エチレンの結果と比較したい。

10. 銅・ニッケル混合觸媒の表面について

(富山大) 竹内豊三郎・阪口雅一・大塚一郎

田部 竹内さん等の実験では、塩化物の生成量は Ni よりも Cu の方がはるかに多い。こ

れは、Cu よりも Ni の方が多いという我々の結果 (触媒, 9, 21 ('53)) と全く逆になつている。その原因を粉末触媒と金属板の表面の内容の相異によると考えておられるが、相異の原因はその他反応温度の相違及び還元をしたかしないかという点にあるとも考えられる。その後私が試みた実験では、以前と同じ実験状況で、反応温度のみを 250°C から室温まで下げると、Ni の塩化物生成量が Cu の 9 倍となり、又、還元して室温で行うと、Ni が Cu の約 30 倍となつた。これらのことから、相違の原因は主として、反応温度の相違と還元の有無によるものである。

次に塩化水素は並ガラスとも反応し、かなりの塩化物を生成し塩化水素の圧減少量に効いてくるが、予め反応前に反応容器を塩化水素で洗いましたか。

竹内 洗わなかつたが、反応容器はパイレックスを用いているのでその心配はないと思う。

尾崎 Cu-Ni 混合触媒に含まれている Ni 粒子の大きさを、Ni 単独の場合と同一として扱っているが、HCl に対する溶解速度を考慮するときは Ni 単独の場合より Cu-Ni 中の Ni の方が遙かに小さい粒子となつていないか。何故ならば第 2 図によれば $\Delta P_{\text{HCl}}=1 \text{ mm}\cdot\text{Hg}$ では Ni 単独触媒からの Ni 溶出量が 10^{18} であるのに対し、Cu-Ni からの Ni は 10^{19} であつて、同 1 時間 HCl に接触したときに Cu-Ni 中の Ni の方が 10 倍近く多く反応していることを示す。ところが Cu-Ni からの Ni 溶出量は ΔP_{HCl} が増しても増さないから HCl と反応し易い (Cu-Ni 中の) Ni 粒子は $\Delta P_{\text{HCl}}=1 \text{ mm}\cdot\text{Hg}$ 程度の場合にも既に全部反応してしまつていないと示さなければならない。もし Cu-Ni 中の Ni 粒子の大きさが Ni 単独の場合と同じであるとすれば、Cu-Ni 中の Ni のみが特に HCl と反応し易い根拠を示さねばならない。

一方 Cu-Ni 中の Ni 粒子が Ni 単独の場合より遙かに小さいとすればこの結果は証明できる。Cu-Ni 中に混入せしめた Ni の中 3% だけが表面に出ているとしているが、3% 程度のものが特に反応し易いとしても説明できるのではないか。

7月23日 午前及午後

[酸化物触媒]

11. 序 論

(東工大) 斯波忠夫

酸化物触媒は実用的に重要であつてその種類も多く、それらを組合せて用いる反応の種類も多い。以下それぞれの例について述べる。

異性化反応では、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MoO_3 、 MgO がよい触媒である。炭化水素の異性化の機構として、触媒面上で Carbonium ion が出来ると説明されている。そしてオレフィンが共存すると反応速度が増す。cracking は原油から Gasoline を多く得ることを目的とする工業的 process で、これに対する触媒は、その activity のみでなく selectivity も重要である。高オクタン価の Gasoline を得る場合と、低オクタン価でも多量の Gasoline を得ればよい場合とでは用いる触媒が異なる。用いられる触媒は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等で純 Al_2O_3 は activity は殆んどないが SiO_2 を混ざると activity を生ずる。この原因については種々の説があつて異性化、重合とはかなり違い、単に Carbonium ion が出来るということ以外に之と別