



Title	7月23日 午前及午後：酸化物觸媒
Description	討論要旨 Discussions by the Participants
Citation	觸媒, 12, 179-188
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22499
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P179-188.pdf



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

の因子も支配している様である。

脱水素反応は實際上高温で行われ、水素化反応によい触媒が必ずしも脱水素反応には好ましくなく、むしろ、水素化にはにぶいものが脱水素にはよい触媒である。これらの例としては $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , Fe-Oxide , ZnO , Ni-Ca-phosphate 等がある。

重合反応の触媒としては $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ が用いられるが、純 Al_2O_3 でも C_2H_4 の重合はかなり進む。又、 NiO-SiO_2 は C_2H_4 の重合に強力に作用する。アロマティックのアルキレーションではオレフィンまたはアルコールを原料とし $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を触媒として用いるが、この触媒は脱アルキル反応に対しても良好である。又、Benzene と Xylene とから Toluene を得る反応に対しても active である。この触媒で alkyl 基の transfer reaction が起ると考えられているが上の反応が transfer reaction であるか、dealkylation であるかは不明である。dealkylation は確かに起るが transfer reaction が起るということについて実験上理解出来ない点が多い。

水素化反応では Mo と Ni との混合酸化物が用いられるが硫化物の方がよい。 MoS_2 に対して NiS は promoter として作用し、その量は、MoS の上に monolayer を形成する程度がよい。carrier として Al_2O_3 , ポーキサイト, charcoal が用いられるが activity に対する effect は小さい。 V_2O_5 は特異な activity を有し conjugated double bond に対して selective に作用する。これらの触媒は又、Gasoline 中の diolefin の水素附加及び水素化分解に用いられる。 $\text{MoS}_2\text{-NiS}$ は S が減少すると activity が低下するため、S 含有の多い石油に対しては有用であるが産地によつて S 含量に大小があり、S の少ない石油では S の量によつて activity に影響されない V_2O_5 が有利である。その他 ZnO , Cu_2O , CuO , $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等があるが、 $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ は Benzene の水素化にも用いられる。 Cr_2O_3 自体はこの反応に対して inactive であるが銅を混合することによつて activity を得る。又有名な Cupper chromite 触媒がある。これは特異な触媒で carbonyl 化合物の hydrogenation 及び hydrogenolysis に対して興味ある selectivity を示す。

酸化反応には V_2O_5 が用いられるが、その他 CoO は NH_3 の酸化に優れている。又酸化銀はオレフィンの酸化に用いられる。

水化、及び脱水反応に対しては W の低級酸化物が特に良いが、このほか、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-gel}$, ThO_2 なども有効である。

以上通観すると単独で用いられるのは僅かで大部分は混合物として用いられて特異な性能を示す。これらの触媒は ionic なものと semiconductor であるものとに分けられる。ionic なものには Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ があり、cracking を中心として多くの研究があるが、特に Carbanion ion の生成について研究すべき点が多い。semiconductor の触媒では、単独で用いられる場合、格子欠陥が出来易く、impurity が promoter の役割を果す。これらの触媒の activity, selectivity と、表面電位、電気伝導度等の物理的性質との関連を追求して頂きたいものである。電気伝導度、及びその根源たる格子欠陥、不純物準位と activity との関連は未だ判然とせず、electron-transfer reaction に有効であると思われるが、更にはつきりした image を示すべきである。又、contact potential, 膜電位も activity と関連している様である。

最後に本日の発表をふりかえつてみよう。

鈴木・山崎両氏の用いられた触媒は重要なものでこれらが構造的に判然とすることが望ましい。尾崎・川口両氏の NiO-SiO_2 は小泉氏の発表したもので特異な性質を示し実用的にも重要なものである。先ず進藤氏の発表から順を追つて semiconductor について討論して頂きた

い。又、変つたものとしてはアセチレンの水素化に対する Pd の activity の問題もある様である。

12. 半導体触媒による反応速度について

(東工大) 進藤益男

高石 §2 の (b), (c) の効果は半導体独自の立場から論ずべき性質のものである。つまり、イオン結晶表面では Madelung energy は重要な意義を持つ。従つて活性点の問題は金属と半導体とはかなり異なる筈だ。これらをあたかも一緒に取り扱えるかの如く述べている (p. 93 の中段附近)。これは不適當である。

進藤 文章の意味を誤解しているように思う。90頁1行目に書いてあるように本文中で半導体特有のものといつているのは V_0 の影響のことをいつている。表面活性点の問題は半導体に限らずどの触媒でも問題にしなければならぬという意味で触媒全体に共通な問題であるという書き方をしている。特に半導体触媒に対して b, c 等による助触媒効果を考えるとすれば、その特性を考慮しつつ全般に共通な方法で取扱うということになることは勿論のことである。又本文中で (93 頁中頃) b, c 等による影響を考慮しなければならぬかも知れないといつているのは上の様な意味で、普通に読まれれば何等誤解が生じないと思う。又 V_0 の評価が不完全であることは公知のことで又本文中 (88 頁下から2行目) でもことわつている。

高石 半導体内電子が surface barrier を越える step を律速段階として考えている様だが、簡単にいえば下図の如く、同じ高さの V_t でも potential 型が異なると transfer の確率は甚だ



しく異なる筈である。もし、かかる差異をすべて transmission coefficient にしよせすれば、これは $1 \sim 10^{-3}$ の間の値を取り得ることになり、速度恒数を見積る事は出来なくなるから、本論文の様な formulation は無意味であり、何の役にも立たない。

進藤 半導体電子が barrier を越えるのが律速であるとはどこにも書いていない。問題は電子の移動 (此の過程は一応平衡にありとするからこそ第1節の記述が意味を持つ) ではなく、電子状態が変化する化学反応であるとする立場をとつているのである。そして律速段階が或る特定の場合だけでなく、種々の可能な場合に付いて実用式の形を予想し実測と比較するという進み方をしている。電子移動とする議論は本報の記述とは別に立て実測と比較すべきである。尚本報では電子状態の遷移確率を P として入れてあるが、此の理論的計算を問題にしているわけではなく、実用的にそれを k_0 の中に入れ k_0 を実測から求めるという、反応動力学における普通の進み方に従つている。電子状態を変化する反応に対して P が組成の函数でもある場合は重要な問題であるが、私はそこまで行つていないので本報では論及しなかつた。 k_0 を実測と対比し、それが V の分布に従つて又組成に依存するとしなければ種々なる実験を説明出来ないということがわかつたならば、それを考慮に入れて k_0 を表わすというように進むまでである。本報のような定式化を行うことによつて少なくとも従来よりは反応速度に如何なる因子が

如何に効くかということに対する知見が得られる。それが無意味で何も役に立たないとの意見は接触反応速度論、その目標、反応動力学的研究の意義に対する無理解より発していると思われる。

高石 (15)式から Zeldvitch の式を出す点であるが V_i の小さいところでは tunnel effect で V_i の効果は零になる。 V_i の大きい所では、 V_i を θ の一次函数とするわけには行かぬ。従つて、(16)式を求める様なやり方は physical に無意味である。

進藤 前質問にも答えたように電子の移動を律速としていないのであるからそれに対して移動速度のこゝを持つて来ても、参考意見にとどまる。実測のあるものを表わす Zeldvitch の式に対し、本文中に述べたような仮定が成立していれば一応説明出来るといつたまでである (V_i の中の V_s の変化が小さい等の仮定)。実測を説明し得る仮定は一応認め得るとするのが常識である。Zeldvitch の式が成立しない領域に対しては提出している仮定の少ない式や、 P に対する組成の影響を取り入れた何等かの式で実測を整理するという進み方をとるまでである。物理的に無意味であるという批判はうなずけない。

高石 Hauffe, Schwab 等の data は構造解析がない。よく混つているか否か分らない触媒である。これらの data を信用して、詳しい考察をしても無駄だと思う。

進藤 触媒の構造の知れたものに対する研究は実用触媒を研究することに対しても勿論有意義であるが、そういうことが出来なければ、実際作れる触媒に就いて研究を進めるよりほかはない。そしてそれが最終の目標でもある。実際の触媒に就いて反応速度を全圧、組成、温度等の函数として表わすという反応動力学的研究を半導体触媒に対して行うまでである。純理論的に反応速度を計算するというような詳しい考察はしなくても、そのような研究によつて、定性的に考えているよりは、本文中に述べたように種々な批判結論が出る。

高石 伝導電子が barrier を越えるとして、activation energy を見積ると、大方の場合実測より小さくなつて失敗する。我々はこれをやつて見た。その点如何。

進藤 再三答えているように電子の移動を律速的とはしていない。高石氏の計算が妥当なものであればこの私の立場を支持する結果になる。尚報文でとつているような機構に対して活性化エネルギーを理論的に求めることは現在のところ不可能である。そのような純理論的研究が不可能であるからこそ反応動力学的研究の意義は増す。特別の状況における律速段階がどこにあるかを推定するため等の小数のデータを求めるだけでなく、全圧、組成、温度等の広範囲に渡る実測より、それ等によつて反応速度がどのように変化するかを追求すべきである。更に進んで速度表式形、その中に含まれるパラメーターの値を系統的に調べるようにしたい。

高石 その点だけ賛成だ。但し私の強調したいのは次の事である。半導体の特性を用いれば、Wagner & Hauffe や、佐藤俊夫氏の実験の様に一発で核心を衝ける。この様な方法にこそ新しい分野があり、大いに力を注ぐべきである。

慶伊 半導体触媒でも従来の kinetics の方法を重視すべきであるとの御意見のもとになされた御研究と思うが。

進藤 原料物質とそれに対する物理的及び化学的な操作条件を示した場合、そうして出来た触媒に対して反応速度が全圧、組成、温度等の函数としてどうなるかというのが触媒研究の目標であろう。機構決定等はその途中において或いは反応速度の決定と同時にきまるもので目標は速度にある。従つて少なくとも反応動力学的研究を行わなければ決定的なことはいえないといえる。質問者のいう核心とは律速段階の決定とか、定性的なもののことと思われる。例え

ば律速段階の決定は反応動力学的研究に基礎付けられなければその決定そのものに不定の部分が残る場合が多い。又反応動力学的研究と結び付けられなければ速度に対する定量的な何ものものこらない。触媒に対する如何なる方向の研究も反応速度と結びつけられて初めて触媒研究として具体的意義を持つに至るといふ当然のことを強調したい。

慶伊 私も kinetics を重視するという御主張には賛成です。

進藤 触媒自体の研究と kinetics とは parallel にやるべきだと思ふ。

(編輯者註) 本号編輯の際進藤氏は次の事項をつけ加えられた。

1. 本誌 98 頁に述べたように Calderbank は吸着点 L が温度によつて Volkenstein の考えの様に変化するといつているが、 L は或る程度の圧における吸着量 (低温ではあるが) に等しいとして求めたものである。之は被覆度が殆んど 1.0 に等しくなければ許されない。特に半導体の場合は疑しいと思ふ。

2. 被覆度の大小によつて助触媒効果の傾向がちがいでることは本文中にある。しかし第 8 節の Wagner の実験の解釈の際に一寸触れたように中間の被覆度では助触媒効果があまりないようなことも考え得る。之は討論の際にも言及したが詳しいことは述べなかつたのでそれを追加する。

イオン化吸着種と中性吸着種のある場合の平衡を考える。 A は A^- となつて B は中性で吸着する平衡は

$$\frac{\theta_{A^-}}{1-\theta_{A^-}-\theta_B} e^{\frac{eV_i}{kT}} = K_A p_A, \quad \frac{\theta_B}{1-\theta_{A^-}-\theta_B} = K_B p_B \quad (1)$$

V_i は θ_{A^-} のみの函数である。(1) の第 1 式より

$$e^{\frac{eV_i}{kT}} = K_A p_A \frac{1-\theta_{A^-}-\theta_B}{\theta_{A^-}}$$

又、 $\theta_B/(1-\theta_{A^-}) = K_B p_B/(1+K_B p_B)$

$$\theta_0 = 1-\theta_{A^-}-\theta_B = (1-\theta_{A^-})/(1+K_B p_B)$$

$$e^{\frac{eV_i}{kT}} = \frac{1-\theta_{A^-}}{\theta_{A^-}} \frac{K_A p_A}{(1+K_B p_B)}$$

$$\theta_0 e^{-\frac{aeV_i}{kT}} = \frac{(1-\theta_{A^-})^{1-a} \theta_{A^-}^{-a}}{(K_A p_A)^a (1+K_B p_B)^{1-a}} \quad (2)$$

p_A の変化に対して θ_{A^-} はゆるやかに変化する。若し p_B の変化に対して $(1-\theta_{A^-})^{1-a} \theta_{A^-}^{-a}$ の変化が比較的小さいならば

$$\theta_0 e^{-\frac{aeV_i}{kT}} \propto \frac{1}{(K_A p_A)^a (1+K_B p_B)^{1-a}} \quad (3)$$

若し一イオンとして吸着するものが A の他に A' があり、中性のものが B の他に B' 等があれば (2), (3) において $K_A p_A$ の代りに $(K_A p_A + K_{A'} p_{A'} + \dots)$ を $(1+K_B p_B)$ の代りに $(1+K_B p_B + K_{B'} p_{B'} + \dots)$ を置き代えた式が成立する。之等の式は θ_0 , θ_{A^-} , θ_B の中のどれかが 1.0 に近い場合は成立しない。(3) は反応速度を被覆度を含まない近似式で表わさうとする場合使える (+イオンとなつて吸着する場合も同様である)。例えば本文の (21) 式は被覆度の或る場範囲では次のように書くことも出来る。

$$v = \frac{k_0}{\left(\frac{p_D}{p_B}\right)^\alpha (1 + K_B p_B + \dots)^{1-\alpha}} \left\{ p_A - \frac{1}{K_P} \frac{p_C p_D}{p_B} \right\} \quad (4)$$

此には V_i が含まれていないから第2節 a による助触媒効果があまりないこともあり得ることとなる。

13. アセチレン結合の水素化について

(東工大) 雨宮良三

堀内 銅触媒を用いた場合 C_2H_2 が半分も減らないのは重合のためだといわれるが、当研究所で行った Se 被覆 Ni 触媒 (Ni-Se) では C_2H_2 の 80% が C_2H_4 になる。又、Se より negativity の小さい S, O で被覆すると C_2H_4 の収率がよくなる。Butylene の場合も同様に思われるが如何。

斯波 Ni-Se はよい触媒と思う。ブチンチオールは重合のおそれはないがこの場合 C_2H_2 を用いるのは誤りであつて dimethyl acetylene を用いればよかつたのである。

岡本 この条件での C_2H_2 の水素化では触媒の life が問題になる。

尾崎 C_2H_2 が触媒上に吸着して C_2H_4 生成を妨害しているといわれるが。これについては以前に C_2H_2 がなくなると C_2H_4 の生成速度が大きくなるという研究があるが、この場合にはその点は認められない。

14. 酸化チタン触媒の研究

(東工大) 久保輝一郎・谷口雅男

川村 SiO_2 担体の場合はアルカリ性触媒剤とよくなじむが、 TiO_2 の場合如何。

谷口 SiO_2 では複雑な影響があるが TiO_2 の場合はそれが無いので TiO_2 を選んだ。

及川 膜電位がこの様に変動している場合の表面と、固体反応の場合の表面とは異なるのではないか。

谷口 問題であるがどの様に説明してよいかわからない。しかし溶出量は K の多い方が多く、この溶解と固体反応の activity との間に parallelism があると思う。

尾崎 膜電位にへんな事がおこる所で触媒能が高いという関連性を根拠づける他の何かがあるか。

谷口 ない。ただ実験が一致しているだけである。

戸田 膜電位を選んだ理由如何。

谷口 焼成温度があまり高いと安定であるが activity は低い。又、焼成が不充分であると activity は高いが安定でない。又、膜電位の場合 V_2O_5 を加えて melt して固くしたものはなかなか平衡に達せず、膜電位を測定出来ない。他方、焼成せずに成型したものでは KCl の濃淡の間で short してしまうのでこれらの中のものを選んだ。

15. ZnO-Cr₂O₃ 触媒の研究—Cr₂O₃ 添加による結晶構造等と電導度
結晶構造並びにメタノール分解活性電導度の變化

(東工試) 内田 照・荻野義定

高石 p. 53, Fig. 5 にある真空中の電気伝導度はどの位の時間で安定するか。

荻野 還元後 5~6 時間である。

高石 水素気流中で電導度が落ちつく迄の時間は

荻野 H₂ を入れてから安定する迄の時間は、高温では一時間位、低温では 30 分位である。

高石 Fig. 5 の傾斜から計算した見掛けの

活性化エネルギーは。

荻野 低温側では 41.2 Kcal, 高温側では 1.28 Kcal。

谷口 焼成温度を変えて、電気伝導度を測つてみたか。

荻野 測らなかつた。

安井 焼成時間を 2 時間とした理由は。

荻野 特別な理由はない。一応そうしてみただけである。

安井 焼成時間を変えた実験はしたか。

荻野 やつていない。

安井 酸化亜鉛の電導度はクロムの添加によつてどう変るか。

荻野 右図のように変化する。但しこれは H₂ 気流中でのデータである。

尾崎 53 頁 1 行目にある“ZnO へ容易に電子が与えられ”というのは理解出来ない。

荻野 それはミスプリントだから“…与えられることを示す…”と改めてほしい。

松井 回折線の実験の結果、X 線ではスピネルが少く、電子線では多いというが、多いとか少いかいふのは強度の事か。それとも線の本数のことか。

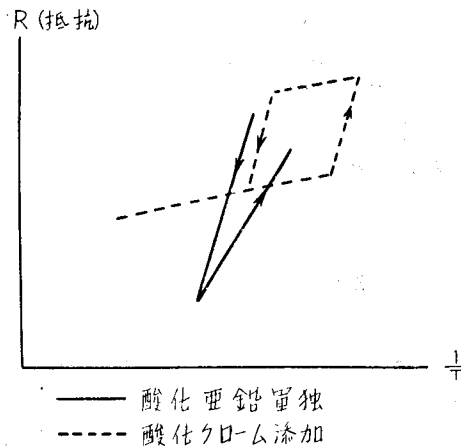
荻野 線の本数である。

松井 X 線では欠線しているのか。

荻野 写真は Cr₂O₃ の多い部分では、著るしいカブリを生ずるので、欠線しているのか、カブリで見えないのか不明である。

米田 (山口氏に対して) X 線、電子線回折像の比較から、表面にスピネルが集中していると結論出来るのではないか。

山口 このデータではよく分らない。表面にスピネルが多いと考えて先の計画をたてるのも一案である。



16. 金属ハライド触媒の電子顕微鏡による観察

(東工試) 鈴木 彰・山崎英一

松井 電子線電流を大きくした時に現われている透明様物質は中味が昇華して contami-

nation による薄膜のみをみているのとは違うか。

山口 カドミニウムの研磨面の反射図形もとっている。

松井 透明様物質のハローと研磨面よりのハローとを比較しているか。

鈴木 していない。

(註) 「アルミナ触媒及びアルミナゲル熟成の電子顕微鏡による観察」についての討論は録音不明瞭につき残念ながら整理不能であつた。

17. ZnO-Cr₂O₃ 触媒による CO の酸化

(触 研) 佐藤 俊 夫

森田 酸素で酸化した場合と、CO 酸化の場合とでは色は全然区別つかないか。

佐藤 明瞭な差異はない。現在還元率の異なる触媒試料について色を測定しているが、酸化状態から青緑色の還元状態になった時の重量減少を100%とすると、還元率40%附近までは酸素の出入りに関して色が変わらない。それ以上では徐々に変化する。

森田 酸化の場合、酸素が何層位吸収されると変色するか。

佐藤 まだ検討していない。この実験温度では酸素の吸着は吸収えの一過程であつて、機械的に吸着酸素と内部の酸素を区別するのは無理と思う。

山口 X-ray の intensity から格子のみだれにふれているが(311)のみについていつているのか。

佐藤 否、(311)だけでなく(333)と、それに近接したZnOの相対強度にも現われている。第4図よりむしろ元の写真がはつきりする。ただ前述の如く、ZnOについては重量変化が少く従つて触媒の重量変化に基くX-ray intensity の変化は spinell に起因するものと考えられる。しかし、還元すると spinell は絶縁体に近ずき、還元状態では格子のみだれが少くなり、intensity が強くなつて良い筈である。しかし、結果は逆である。定量的にあたつてみないと分らない。

山口 電子線回折をやつてはどうか。表面近傍と内部で差異はないか。

佐藤 やつていない。

松井 この試料ではないが、管先生の使つた同じZnO-Cr₂O₃触媒の酸化還元状態をX線電子線回折でとつたがそういう差異はなかつた。

佐藤 表面近傍の構造を知ることは研究が一步前進した場合に必要と思う。この場合は bulk-nature で論じ得るからX線で充分だ。

米田 第5図の酸化反応で流速は如何。

佐藤 5~100 cc/min.

米田 100 cc/min でも layer by layer でいくか。

佐藤 その通り。2~3 sec 程度で終了する。

米田 流速より反応速度が早いという事か。

佐藤 そうだ。

安井 第6図の転化率98%というのは触媒層の厚さを変えて決定したのか。

佐藤 否、酸素濃度を変えた実験から決めた。

安井 黒褐色になつている長さの触媒層で反応させたら転化率が98%となると思うが。

佐藤 まだやつていない。我々の観測している色調変化はガラス管内壁に接触している近傍だけで、内部の状態は見られない。しかし大勢は変わらないと思う。

18. アセチレン水素添加用パラジウム觸媒の吸着活性についての考察

(東工試) 佐藤真佐樹・太田暢人

廣田 孔を円柱状と仮定しているが乱棒ではないか。又、円柱状としても直径分布が flat だから種々の直径の孔がある訳で計算式には optimum な孔の直径が入っていないがその点如何。

佐藤 孔を円柱形と仮定して計算したのだから得られる結論も定性的なものである。又、計算に用いた半径は分布曲線の maximum に対応する値 (半径 18 \AA) である。

廣田 activity を比較する場合、Pd の入れ方で面積が変わるから activity と表面構造との結びつきが判然とししない。又、極大分布に対応する半径を有する孔が最も active であるとはいえないから active な所で比較すれば話はかわる。

佐藤 active などところがどんなものかわからないが、種々の半径の pore について計算しても同様の結果が得られると思う。勿論、これらの方法は一つの試みであつてこの程度の乱棒な仮定でもこれ位の結果が得られるということを示しているにすぎない。

雨宮 水素吸着に於ける履歴現象は、bottle neck 生成によつて水素の拡散が困難になつたためと説明されているが、これは触媒の有効度 f が 1 に近い事と矛盾する。

阪田 第3図について、シリカゲルの分布曲線 ① の maximum が 12 \AA の半径、パラジウムをつけたものが 18 \AA であつて後の方が却つて大きい。後の反応の機作、及び bottle neck が出来る等の説明から考えると、これは同じであるか又はシリカゲルの方が少し大き目にならなければ不都合だと思われる。更にパラジウムの表面分布はその量から推算すると 10^4 \AA^2 に 1 箇原子程度に過ぎぬから、表面に二次構造を作つて表面積を増したり、又は小さな pore をふさいで細孔分布を変えるようには思われぬ。又パラジウムが bottle neck を作るなら細孔分布曲線が、パラジウムの量によつて横に移動する筈だ。

次に全細孔容積を測定すれば判ると思うが第3図に表わしてあるより以上に大きい pore 例えば数百 \AA のものは無いだろうか。そして水素の緩慢吸着はこの 18 \AA の小さな孔、アセチレン水素添加には数十、数百 \AA の大きなものが有効であるという説明は成立たないだろうか。

19. 酸化ニッケル・白土觸媒によるエチレン重合反応速度の温度変化

(東工大) 尾崎 萃

堀内 第2回で2分間の data を使っているが tangent を取つたらもつとよくなるか。

尾崎 よくならない。

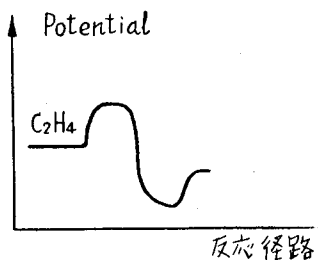
堀内 p. 67 の本文中“吸着した C_2H_4 は直ちに消費される筈である。従つて C_2H_4 の吸着率は θ_e に近い値に保たれる”とあるが消費されるだけは θ_e 云々は出て来ない。

尾崎 そうです。言葉が悪い。

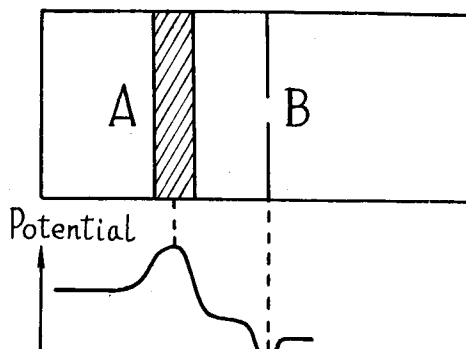
堀内 p. 69 の“また、活性化熱が負となる事は吸着が律速の場合にはあり得ない”とはどういうことか。

尾崎 即ち図示すると (第1図)

堀内 2次元になるとそうならない。(第2図)に於て、山 A が律速にならず、potential の低い B の様な neck の所が律速段階になることもありうる。



第 1 図



第 2 図

尾崎 そうだとしても、律速過程が(10)又は(11)であると推定するのは差支えない。考察(3)により吸着は既に充分速いとし得るからである。

但し「(11)が律速のときは活性化熱が負又は0に近い値になることはない」云々は主張できない。従つて可能な律速過程は1つ増すことになる。

堀内 p.70の“ C_2H_4 が占領している時19 Kcal以上 C_4H_8 が占領している時26 Kcal以上の吸着熱をもつとしなければならぬ”と推定しているが、この場合COを使うとadsorptionだけ起こることが見出されている。従つてadsorption isothermからadsorption energyが決められる。少くともethyleneは決められる。ButhyleneもCOを使つてisothermが測れると思う。

尾崎 NiOだけだつたら吸着熱は簡単に測れる。而し、仮定の上に仮定を重ねることになるからやつていない。何か感想を。

堀内 解析は面白いと思う。

森田 流通法より環循法と呼ぶべきだ。

廣田 それから佐藤氏の流動法も流通法とすべきだ。

堀内 ここに出された結論と調和する様な並行実験をやつて確実さを増せば良いと思う。

20. 酸化ニッケル珪藻土觸媒の研究

比較的高温におけるプロピレン接觸重合反應に對する速度式

(阪 大) 川 口 信 一

尾崎 p.73, 第1表の活性化熱の値は、化學反應が起る前の化學吸着の値を示しているのか。

川口 そうだ。重合がまだおきていない時の化學吸着のみの値を示す。

森田 反應速度式を積分して實驗に合わせる時でも、積分に種々の仮定を設けなければならぬくらいならば、むしろ實驗値から微分反應速度を求め、それを反應速度式に直接あてはめてみる方が正統であると思う。