るとは考えられない。したがってまた、会合状態で吸着しているシアニン色素にしてもそのイオン化エネルギーと励起準位は、孤立吸着状態での値とあまり変わらないであろうと考えられる。したがって、会合吸着色素から臭化銀への電子移行も孤立吸着色素と同程度に、エネルギー的には可能であろう。

増感色素には、カチオン、アニオン、中性の3種類あるが、乳剤中の色素の有効電荷は、周囲の媒体の分極により $1/10$ となり、色素分子の荷電による静電的エネルギーの寄与は、 $2 \cdot 3$ で述べた理由から、無視できる程十分小さくなるものと考えられる。このことが恐らく、各種写真用色素の写真作用や光電効果に、色素の荷電による差がみられないという事実と、密接な関係を有するものであろう。もしそうだとすれば、シアニン色素をはじめ、アクリジンオレンジなどのカチオン性増感色素、エリスロシンなどのアニオン性増感色素、メロシアニンなどの中性増感色素などの場合も、励起色素からハロゲン化銀粒子への電子移行は、エネルギー的に可能であると思われる。

4 結 び

本研究で次のことが明らかになった。

(1) 気相、固相および吸着状態での分子のイオン化エネルギーの違いを、定量的に説明した。

(2) 増感色素として代表的なシアニン色素の、乳剤中で臭化銀に吸着した状態でのイオン化エネルギーは $4.7 \sim 6.0 \text{ eV}$ 、励起準位は $-2.9 \sim -3.7 \text{ eV}$ で、励起色素から臭化銀粒子への電子移行はエネルギー的には可能であることが示された。また、これは吸着色素が孤立状態の場合と同様に、会合状態の場合でも、同程度に成り立つことが示唆された。

(3) カチオン、アニオンおよび中性の各種増感色素においても、シアニン色素と同様に、励起状態で電子を臭化銀粒子に与えることが、エネルギー的には可能であることが示唆された。

(1965 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

ポリビニルアルコールを含む臭化銀ゾルの金属イオンによる凝析

(昭和 41 年 6 月 9 日 受理)

杉 浦 正 昭^{*1}

負に荷電された臭化銀ゾルが金属イオン (Al^{3+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) によって凝析する場合のポリビニルアルコール (PVA) の効果について、低い濃度の PVA が共存するゾルの電気泳動および濁度と、その金属イオンを含む PVA 溶液の電気泳動および粘度を測定し研究を行なった。ゾルの負の値の ζ 電位は金属イオン濃度の増加にともない低下し、そして PVA 分子の ζ 電位に相当する一定の値に到達する。ゾルの濁度は金属イオン濃度の増加にともない上昇し、 ζ 電位が一定の値に達する点で最大値になるが以後低下する。濁度の変化は 2 価のイオンよりも 3 価のイオンを添加した場合の方が大きい。

1 緒 言

金属イオンによるハロゲン化銀ゾルの凝析に関して多くの研究が報告されているが、その中で Matijević らは負に荷電されたハロゲン化銀ゾルに種々の金属塩を添加して、ゾルの凝析過程における粒子の凝集状態および ζ 電位の変化を濁度および電気泳動法により測定した結果¹⁻⁶⁾、金属塩濃度の上昇にともない、多価金属塩、特に 3 価以上の金属塩においてゾル粒子の電位は負から正に変換されゾルは再び安定化することを示した。そしてこれは添

加された金属塩の加水分解によって生じた金属の錯イオンがハロゲン化銀粒子表面に吸着するもので、溶媒中における pH の依存性が大きく、pH の高いところでは小さい原子価の金属塩においても容易に吸着されるが、中性のゾルに金属塩を添加した場合にはその濃度の上昇にともない pH は低下し、金属塩濃度の上昇に比較して金属イオンの吸着はそれほど大きくならない。したがって 3 価以上のアルミニウム、トリウム塩を多量に添加すると粒子の ζ 電位は正に変換されるが、2 価の亜鉛ではゾルを凝析させるのみで粒子を正に変換するまでに至らない。

さてハロゲン化銀ゾルにポリビニルアルコール (PVA) のような親水性ゾルを加えておけばハロゲン化銀が PVA によって保護され、金属塩を添加しても容易に凝析を起こさない。このイオンによるゾルの凝析を妨げる PVA の性質は、PVA のハロゲン化銀表面への吸着状態に依存され、これは PVA の濃度、溶媒中における PVA 分子の拡がり、共存するイオンと PVA 分子の親和性等に影響される。

本研究では金属イオンによる臭化銀ゾルの凝析に関して PVA がどのような作用を示すかを研究するために、PVA を含む臭化銀ゾルに金属電解質を添加して、そのゾルの凝析の過程におけるゾル粒子の凝集状態および ζ 電位の変化を濁度、電気泳動の測定により、また溶媒中における PVA 分子の挙動を粘度、電気泳動

*1 Masaaki SUGIURA 工業技術院 東京工業試験所 第 7 部：平塚市新宿。

- 1) E. Matijević, K. G. Mathai, R. H. Ottewill, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **65**, 826 (1961).
- 2) E. Matijević, G. E. Janauer, M. Kerker, *J. Colloid Sci.*, **19**, 333 (1964).
- 3) E. Matijević, M. B. Abramson, K. F. Schulz, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1157 (1960).
- 4) E. Matijević, M. B. Abramson, R. H. Ottewill, K. F. Schulz, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1724 (1961).
- 5) E. Matijević, J. P. Couch, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **66**, 111 (1962).
- 6) E. Matijević, K. G. Mathai, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1799 (1962).

の測定によりそれぞれ検討を行なった。臭化銀ゾルに添加する金属電解質は Matijević らの結果を考慮して 2 価の亜鉛、鉛、3 価のアルミニウム、セリウムの硝酸塩を用いた。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 PVA は表 1 に示した種類のものをを用いたが、大部分の実験において Elvanol 72-60 を使用した。それぞれの PVA を水に溶解しアセトンを加えて沈降させた後、沈殿物を再び水に溶解しアセトン中に注ぎ凝固させ、これを真空乾燥して一定濃度の PVA 溶液を調製した。

表 1 PVA の 種 類

記 号	分子量	ケン化率 (%)	製造会社名
Elvanol 72-60	96000	99.4	Du Pont
Elvanol 70-05	32000	99.4	Du Pont
PVA-100	74400	98.4	倉敷レイヨン
PVA-90	74400	89.9	倉敷レイヨン

2.1.2 金属電解質 市販の特級試薬を用い、一定濃度の溶液を調製した。実験に使用した金属電解質は、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸第一セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。

2.2 実験操作

2.2.1 電気泳動実験 200 ml のビーカーに 0.1 mol/l の臭化カリウム溶液 21 ml をとり水 34 ml を加えて 20°C に保ち、一定の速さでかきまぜながらビュレットより 0.1 mol/l の硝酸銀溶液 20 ml を徐々に滴下して臭化銀ゾルを調製した。これを直ちに、あらかじめ用意しておいた一定濃度の PVA 溶液 200 ml 中にかきまぜながら注ぎ、さらに一定濃度の電解質溶液 5 ml を添加してこのゾルの電気泳動を測定した。この実験における PVA 濃度はなるべく低い濃度でしかも電解質添加によって臭化銀ゾルが測定時間内に器底に沈降しないような範囲を選んだ。PVA 濃度は主に $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$ である。

電気泳動装置は Tiselius の泳動装置 (日立 HTB-2 型) を用い $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ にて測定を行なった。この装置による実験操作は既報^{7,9)}の場合と全く同じである。測定時間はすべてゾル調製後 45 分より 1 時間 15 分まで行ない、その間のゾル界面の移動距離より平均の移動度を算出した。

この PVA を含む臭化銀ゾルに金属電解質を添加した実験では一定濃度の PVA (Elvanol 72-60) 溶液に一定量の臭化銀ゾルを加え、種々の濃度のアルミニウム、セリウム、鉛、亜鉛の硝酸塩を添加した場合と、種類の異なる PVA の種々の濃度の溶液に一定量の臭化銀ゾルを加え、一定量の硝酸アルミニウムを添加した場合について行なった。

2.2.2 濁度の測定 電気泳動の場合と同じ方法でゾルを調製し 20°C の恒温槽中に静置し、ゾル調製 1 時間後ゾルを 5 倍に稀釈して、濁度計 (東京光電製) によりゾルの相対濁度を測定した。

なおゾル粒子の ζ 電位算出に必要な粒子の大きさの決定にはこの濁度の値を利用し、別に同濃度の臭化銀ゾルについてシアニン色素の吸着より求めた粒子の大きさと濁度の関係から、各実験の

電解質濃度におけるゾル粒子の大きさを推定した。シアニン色素による臭化銀粒子の大きさの測定は液相吸着法 (10000 rpm の遠心分離により色素の残液濃度を分析)⁹⁾ により測定し、濁度 ($\tau\%$) と粒子半径 ($a \text{ cm}$) の関係はほぼ $\tau = K_1 a^3$ (K_1 : 定数) に従い、実験に用いたゾルと同濃度の臭化銀ゾルでは $K_1 = 2.5 \times 10^{19}$ 、5 倍に稀釈したゾルでは $K_1 = 5.0 \times 10^{18}$ であった。

2.2.3 PVA の電気泳動 2.2.1 において調製したゾルの溶媒とほぼ同一成分になるような溶液をつくり、この溶液に約 5 g/l の PVA が含まれるようにして、Tiselius の泳動装置により $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ にて PVA の電気泳動移動度を測定した。実験方法は既報¹⁰⁾の方法に従った。

2.2.4 PVA 溶液の粘度測定 種々の濃度の金属電解質を含む PVA の 5.0 g/l 溶液の粘度を $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において Ubbelohde の粘度計により測定した。

3 実 験 結 果

3.1 PVA を吸着した臭化銀ゾル粒子の金属電解質添加による ζ 電位の変化

電気泳動実験において測定したゾル界面の移動距離 (H) よりゾル粒子の電気泳動移動度 (u) をつぎの式から計算した。

$$u = H\kappa A / it \quad (1)$$

ただし、 κ は溶液の電気比伝導度、 A はセルの断面積、 i は電流の強さ、 t は測定時間である。

(1) 式の u の値を用い、つぎの Henry の式¹¹⁾よりゾル粒子の ζ 電位を算出した。

$$\zeta = 4\pi\eta u / D \cdot f(ka) \quad (2)$$

ただし η は溶媒の粘度、 D は誘電定数、 $f(ka)$ は粒子半径 a と Debye-Hückel 関数 k によってきまる Henry の因子である。

一定濃度の PVA-臭化銀ゾル中に硝酸アルミニウム、硝酸セリウム、硝酸鉛、硝酸亜鉛を添加した場合のこれら電解質濃度と (1)、(2) 式の計算より得たゾル粒子の ζ 電位の関係を図 1 に示した。金属電解質の添加濃度が高くなればゾル粒子の負の ζ 電位はいずれも低下するが、ある濃度以上では一定値にとどまり、粒

図 1 PVA-臭化銀ゾル中の金属電解質濃度とゾル粒子の ζ 電位, PVA 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$ (Elvanol 72-60)

—○—: 硝酸アルミニウム: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, —△—: 硝酸第一セリウム: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, —□—: 硝酸鉛: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, —×—: 硝酸亜鉛: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

9) 鈴木, 石田, 日写, 25, 30 (1962).

10) 杉浦, 工化, 67, 1941 (1964).

11) D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 133, 106 (1931).

7) 杉浦, 工化, 68, 1932 (1965).

8) 杉浦, 工化, 69, 489 (1966).

子の電位は負の値で正に変換されない。電解質濃度の大きいところでは、負の電位がわずかに上昇する傾向もみられる。

種類の異なる PVA (Elvanol 72-60, Elvanol 70-05, PVA-100, PVA-90) の種々の濃度に臭化銀ゾルを加え、一定量の硝酸アルミニウムを加えた場合 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 濃度 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) は、いずれもゾル粒子のζ電位は 1 mV 付近を示し、誤差範囲内で一定値を示した (図省略)。

3.2 PVA-臭化銀ゾルの金属電解質添加による濁度の変化

前項の電気泳動実験 (図1) に対応する PVA-臭化銀ゾルの金属電解質添加による濃度の測定結果を図2 (硝酸アルミニウム)、図3 (硝酸セリウム)、図4 (硝酸鉛)、図5 (硝酸亜鉛) に示した。PVA 濃度は $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$ のほかに 3.75×10^{-1} , 5.0×10^{-1} , 1.0 g/l の場合についても測定した。電解質濃度の上昇にともない濁度の値は上昇するが、ゾル粒子のζ電位が一定値に近づいた電解質濃度で最大値を示し、3価のアルミニウム、セリウムの金属塩では濁度の変化が大きく、この最大値も明確に表われる。

種類の異なる PVA の種々の濃度に臭化銀ゾルを加え、一定量の硝酸アルミニウムを添加した場合のゾルの濁度の測定結果を図6に示した。分子量の大きい Elvanol 72-60 およびケン化度の小さい PVA-90 は低い PVA 濃度で硝酸アルミニウムによる臭化

図2 PVA-臭化銀ゾル中の硝酸アルミニウム濃度とゾルの相対濁度, PVA Elvanol 72-60

—○—: PVA 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —△—: 同 $3.75 \times 10^{-1} \text{ g/l}$
—□—: 同 $5.0 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —×—: 同 1.0 g/l

図3 PVA-臭化銀ゾル中の硝酸第一セリウム濃度とゾルの相対濁度, PVA Elvanol 72-60

—○—: PVA 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —△—: 同 $3.75 \times 10^{-1} \text{ g/l}$
—□—: 同 $5.0 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —×—: 同 1.0 g/l

図4 PVA-臭化銀ゾル中の硝酸鉛濃度とゾルの相対濁度, PVA Elvanol 72-60

—○—: PVA 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —△—: 同 $3.75 \times 10^{-1} \text{ g/l}$
—□—: 同 $5.0 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —×—: 同 1.0 g/l

図5 PVA-臭化銀ゾル中の硝酸亜鉛濃度とゾルの相対濁度, PVA Elvanol 72-60

—○—: PVA 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —△—: 同 $3.75 \times 10^{-1} \text{ g/l}$
—□—: 同 $5.0 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —×—: 同 1.0 g/l

図6 種々の PVA を含む臭化銀ゾルに一定量の硝酸アルミニウムを添加した場合の PVA 濃度とゾルの相対濁度, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 濃度 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

—○—: Elvanol 72-60, —×—: Elvanol 70-05,
—□—: PVA-100, —△—: PVA 90

銀ゾルの凝析を妨げる。

3.3 PVA の電気泳動

金属電解質を添加した PVA-臭化銀ゾルの溶媒と同一成分の溶液中における PVA の電気泳動移動度の測定結果を図7に示し

図7 PVA 溶液中の金属電解質濃度と PVA の電気泳動移動度, PVA 濃度: 約 5 g/l, PVA Elvanol 72-60

—○—: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, —△—: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,
—□—: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, —×—: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

た。PVA の移動度は負の値を示し, 金属電解質を加えない場合⁷⁾とあまり変わらない。

3.4 PVA 溶液の粘度

金属電解質を加えた PVA 溶液の電解質濃度と比粘度の関係を図8に示した。電解質濃度が高くなるに従って比粘度はいったん上昇するが, さらに高い濃度では低下する。

図8 PVA 溶液中の金属電解質濃度と溶液の比粘度, PVA 濃度 5.0 g/l, PVA Elvanol 72-60

—○—: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, —△—: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,
—□—: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, —×—: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

4 考 察

電気泳動実験に用いた PVA-臭化銀ゾル (PVA 濃度 2.5×10^{-1} g/l) では, 金属電解質を加えない場合のゾル粒子の ζ 電位は -13 mV であるから, PVA によっておおわれている臭化銀粒子表面の割合は既報¹⁾の方法によって計算すれば 16.4% である。電解質を添加した場合, 金属イオンは PVA の電気泳動移動度の値が示すように (図7), ほとんど PVA 分子には吸着されず, この PVA によっておおわれていない臭化銀表面に吸着すると考えられる。臭化銀表面は金属イオン (Matijević らによれば¹⁻⁶⁾, 加水分解によって生じた金属の錯イオン) の吸着によって電荷を失い, その粒子は凝集を起こすが, これは添加された金属塩の種類, PVA の濃度, 種類によって差異を生ずる。低い金属電解質濃度での金属イオンが PVA によっておおわれていない臭化銀表面へ吸着しゾルを凝集させる状態は, ハロゲン化銀ゾルに対する金属イオンについての Matijević らの結果¹⁻⁶⁾と同じ傾向を示すが, 電解質濃度が高い場合は PVA の影響が強く表われる。3 価のアルミニウム, セリウム塩では添加濃度が高くなれば, PVA を含まない場合ゾル粒子の ζ 電位は正に変換されるはずであるが^{1,2)}, PVA が存在すると ζ 電位は一定値にとどまり負の値である (図

1)。この一定値はほぼ PVA 自身の電位に相当するもので, この状態では凝集によって凝集体の表面積は小さくなり, ほとんど PVA によっておおわれるためと考えられる。一方, 濁度の測定では, 金属電解質濃度の上昇にともない ζ 電位が一定値に達する点で濁度は最大となり, それ以上の高い濃度では再び低下しゾルは安定化する (図2, 3)。これには二つの原因が考えられ, (1) 金属電解質を多量に添加した瞬間, 臭化銀表面の電位は正に変換され, この表面と PVA の結合力が電解質添加前よりも強くなり, PVA が臭化銀粒子を保護する, あるいは (2) PVA が電解質イオンを吸着し, またはその影響を受けて分子の拡がりが大きくなり凝集を妨げるためである。PVA の場合, 濁度の測定範囲では, PVA の電気泳動, 粘度測定の結果から (図7, 8), あまり電解質イオンの影響を受けないと考えられるから, むしろ (1) の原因によるものと思われる。これは PVA 中で硝酸銀をわずかに過剰にして臭化銀ゾルを生成させると, 臭化カリウム過剰の場合よりも安定であるという結果¹²⁾と同じ理由によるものと思われる。ポリビニルピロリドンについて同じ測定を行なってみると, 濁度の最大値は PVA ほど明確に表われない¹³⁾。したがってこれは PVA 分子特有なもので分子中の OH 基と臭化銀表面に吸着した金属の錯イオン (加水分解によって生じた) との何らかの親和性があるものと推測される。

一般に疎水性ゾル粒子の凝集速度は 2 分子反応として表わされるから

$$-dN/dt = KN^2 \quad (3)$$

である。ここで N は単位容積中の粒子数, t は時間, また K は速度定数で凝集の活性化エネルギーを E とすれば

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (4)$$

である (K_0 , R : 定数, T : 温度)。この活性化エネルギー E は Pawlow によれば¹⁴⁾, 粒子の ζ 電位に比例するとよい。(3) 式を積分して $t=0$ のとき $N=N_0$ とすれば,

$$Kt = 1/N - 1/N_0 = K_0 e^{-E/RT} \cdot t \quad (5)$$

粒子数 N_0 のとき粒子半径 a_0 , 体積を V_0 , N のとき a , V とすれば $V_0 N_0 = VN$ (一定) であるから

$$N_0 a_0^3 = Na^3 \quad (6)$$

一方濁度の値 (τ) は粒子半径が小さいとき Rayleigh の式が成立するから

$$\tau = BN^2 V^2 = K_1 a^3 \quad (7)$$

である (B , K_1 は定数) (事実, シアニン色素の吸着実験から (7) の関係が得られた)。 N_0 のとき τ_0 とすれば (6), (7) 式より

$$N_0 \tau_0 = N \tau \quad (8)$$

それゆえ (5) 式は

$$\frac{1}{n_0 \tau_0} (\tau - \tau_0) = K_0 e^{-E/RT} \cdot t \quad (9)$$

となる。今, 実験データより $\log(\tau - \tau_0) \sim \zeta$ を図示すれば図9のようになり ζ が一定値に近づくまではほぼ直線となり (3) 式が成立つ。Healy, La Mer によれば¹⁵⁾, ポリマーが存在する場合のゾルの凝集速度はゾル粒子のポリマーによっておおわれている面と,

12) 杉浦, 藤井, 工化, 66, 1203 (1963).

13) 杉浦, 未発表.

14) P. N. Pawlow, *Kolloid-Z.*, 78, 307 (1937).

15) T. W. Healy, V. K. La Mer, *J. Colloid Sci.*, 19, 323 (1964).

図9 PVA 臭化銀ゾル粒子の ζ 電位と $\log(\tau - \tau_0)$ の関係

—○—: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, —△—: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,
—□—: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, —×—: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

おおわれていない面との反応でつぎの式によって表わされる。

$$-dN/dt = K^1 N^2 \theta (1 - \theta) \quad (10)$$

ただし θ はポリマーによっておおわれているゾル粒子面の割合、 K は速度定数である。しかし凝集後のポリマーの吸着状態が複雑であるため、この点の解析は困難である。ただ濁度と ζ 電位の測定結果から、最初にゾル粒子表面に吸着していた PVA が凝集後全部凝集体の表面をおおうのではなく、一部分は凝集した粒子間に残り、他の部分は表面をおおうような状態で凝集が進むものと思われ、したがって、PVA が表面をおおう割合は凝集体の大きさに比較してそれほど大きくはならず、それゆえ電解質濃度の小さいところでは (3) 式が成立つと考えられる。

一酸化炭素の水素化重合用沈殿鉄触媒の調製法と反応活性⁴¹

(昭和41年6月4日受理)

功刀泰碩・酒井朝也・大瀬秀隆・浜田 優⁴²

製鋼用 LD 転炉で生成する多量の一酸化炭素の有効利用の一つとして Kölbel が創始したスラリー式フィッシャー合成による直鎖高級オレフィンおよび高融点ワックスの製造がわが国で計画されたが、著者らはそれと平行して基礎的研究を行ない、本報ではまず Kölbel の 100 Fe : 0.3 Cu : 0.6 K_2CO_3 (重量比) なる組成を有する沈殿鉄触媒を所定の方法に従って調製、活性化し、固定床で炭化水素合成研究を行なって次の諸点を明らかにした。

触媒は調製後空気、一酸化炭素および水素の各処理をこの順に行なって活性化するが、まず空気 (320°C) で $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が完全に Fe_2O_3 となり、一酸化炭素で還元炭化し、続く水素処理で炭化した触媒の一部がメタンを生成して金属状態に戻る。水素処理時のメタン生成速度は鉄 100 部に対し銅 0.3 部という Kölbel の与えた銅含量で最大値を示し、この処理で生成したメタンの量が多い触媒ほど炭化水素合成反応の活性が大であることを発見した。このことから触媒が金属状態で合成活性を有し、炭化すると活性を失うものと考えられる。

1 緒 言

最近わが国の製鉄所における鋼の生産は半分以上が LD 転炉を用いる酸素製鋼方式によっており、平炉の割合は年々低下しつつある。そして転炉ガスの回収方法が本邦で工業的成功を遂げた結果¹⁾、表1および表2に示すように高濃度の一酸化炭素が多量生産されるようになり、その新しい用途の開発が期待されるに至った。このような背景の下に財団法人工業開発研究所 (理事長 堀義路氏) は、液体燃料合成法としてドイツで開発された液相流動式フィッシャー合成法を改良して転炉ガスより直鎖高級オレフィンおよび高融点ワックスの生産技術確立を企て、本合成法の創始者ベルリン工科大学 Kölbel 教授の協力を得て、八幡製鉄および

富士製鉄の援助の下に 1961 年より開発研究を開始した²⁾。本研究は上記の開発研究と併行して5年余にわたって当研究室で基礎的に行われて来たもので、主としてこのプロセスにおける触媒の接合作用の理解と反応工学的再検討を目的とするものである。

戦後のフィッシャー合成の研究には西独の Kölbel らのスラリ

表1 LD 転炉による粗鋼生産量^{a)}

歴年度	転 炉 鋼			平 炉 鋼		電 炉 鋼	
	生産量 (1000t)	別生 産比率 (%)	回収可能一酸 化炭素量 ^{b)} (100 万 m^3)	生産量 (1000t)	別生 産比率 (%)	生産量 (1000t)	別生 産比率 (%)
1960	2629	11.9	74	15045	68.0	4464	20.1
1961	5357	19.0	150	16971	60.0	5941	21.0
1962	8441	30.7	236	13284	48.2	5821	21.1
1963	12045	38.2	337	12194	38.7	7262	23.1
1964	17581	44.2	492	13853	34.8	8365	21.0
1965	22628	55.0	634	10179	24.7	8365	20.5

a) 通産省鉄鋼統計月報による。

b) 粗鋼 t 当りの回収可能ガス量を 40 m^3 とし、その内一酸化炭素が 70% 含まれているとして計算した。実際に回収されているガス量は現在まだわかっていない。

*1 この報文を「気体流動床による一酸化炭素の水素化重合 (第1報)」とする。

*2 Taisei KUNUGI, Tomoya SAKAI, Hidetaka OSE, Yutaka HAMADA 東京大学工学部合成化学科; 東京都文京区本郷。

1) 湯川正夫, 岡庭慶次, 鉄と鋼, 49, 1829 (1963)。

2) 工業開発研究所, 未発表。