図 9 各反応速度式の妥当性の検討

Δ : $-\log(1 - \alpha) = kt/2.3$ $\square$: $\alpha^2 = 2kt$ $\circ$: $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kt$

の場合とその状況が酷似している。このような関係は 1 次式を設定した場合にも明らかに成立している (図 9 の $-\Delta$)。

結局、常法の操作と同等の精度で、設定した反応速度式の妥当性を判定するために、仮の反応速度定数の Arrhenius 点綴の直線性を検討する方法論を提出することができる。

4 結 語

常法の定温反応速度曲線の解析結果得られる動力学的パラメーターを、同等あるいはそれ以上の精度をもって 1 本の昇温反応速度曲線からも算定できることを詳細に検討してきたが、本法の特長と応用について次のように総括できる。(1) 常法よりもはるかに少ない実験操作で反応速度式の妥当性の検討、反応速度定数ならびに活性化エネルギーの簡便な算定ができる。常法で行なう

予備操作、つまり昇温熱分析だけで実験は完了する。(2) 反応のおこる温度範囲での反応速度定数を無数に算定することが可能で、従って高い精度で活性化エネルギーを求める場合に都合がよい。(3) 実用昇温速度のもと (5°C/min~20°C/min) では、得られた結果は昇温速度の影響を受けないから、都合の良い条件で昇温すればよい。(4) 反応の初期過程、主過程、末期過程での反応速度式の妥当性を常法の場合と同じ精度で判定できる。(5) 昇温熱分析、例えば示差熱分析図形から動力学的パラメーターを算定する方法論にまで拡張できる。それは断熱制御系で示差熱分析図形を決定すれば、ピーク面積基準操作で各温度まで反応した反応率を算定できるからである。(6) 昇温に伴う反応率の変化の他に、昇温に伴う諸物性の変化の追跡から動力学的諸性質を論ずることも可能である*6。(7) 本報では固体間反応を例にとって説明してきたが、勿論一般の固相反応、更には気体、液体系の反応への適用も可能である。(8) 常法による動力学的解析法は“定温度”に保持した系に反応体を急激に投入するいわゆる急熱処理に伴う反応率の時間変化の追跡を基本としてあるが、本法での解析法はいわば徐熱処理での動力学的パラメーターの算定法に関するものである。このような処理方法の本質的な差異の、得られた結果への影響は本報の固体間反応の例のように一般にはないものと考えられるが、固体の関与するある種の反応 (例えば固体の熱分解反応) にはこのような影響の想定できるものもあり、従って現在まで全く不能と思われていた両処理による動力学的性質への効果を検討することが可能である。

本研究に当り、御討論下さった東京工業大学教授小松和蔵博士ならびに千葉大学教授橋本栄久博士に心から感謝致します。

*6 例えば昇温に伴う粉末粒径の増大を追跡して、その焼結の動力学を研究する手段として本法が有効である。

一酸化炭素の転化反応に対する $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 触媒の有効係数

(昭和 40 年 7 月 28 日 受理)

笠 岡 成 光・岩 尾 充・緒 方 勝*1

一酸化炭素の転化用の酸化鉄系触媒の活性評価や速度解析などに対して、従来、粒子内拡散を考慮した報告さえも余り見当らない。著者らは工学的見地から、当触媒のいわゆる活性に関する知見、示唆を得るために、共沈(瞬時、70°C)-乾燥(110°C, 25 hr)-カ焼(55°C, 3 hr)の一手法で $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ と原料鉄塩 (FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3)、沈殿剤 (NH_4OH , NaOH , KOH) の組合わせを変えて、同一組成 (85% Fe_2O_3 -15% $\text{Cr}_2\text{O}_3 \equiv 84.6\%$ Fe_3O_4 -15.4% Cr_2O_3) の 2 成分系触媒ならびに、そのそれぞれ、粒径の異なるものを調製し、これらの有効係数を近似評価した。そして、著しく相違するそれぞれの見掛け常圧転化速度 (主に、400°C, $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}}=4$) と触媒マクロ物性 (表面積、細孔平均直径など) との関連を併せて、活性判定に対する定量的考察を加えた。その結果、本実験下では、 FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の 3 者混合液の KOH 液による共沈操作によって得た触媒が最も高い活性を示すことが知られた。

1 緒 言

一酸化炭素の転化反応 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}); \Delta H_{298, 16^\circ\text{K}} = -9836 \text{ cal/mol}]$ に対する酸化鉄系触媒に関しては古くから、平衡論的、速度論的ならびに実用活性触媒の探究の間

題が数多く行なわれてきたが、これらのほとんどは化学の見地に偏寄し、物理的な移動現象との併慮が欠けているようである。そこで、著者らは一酸化炭素転化用触媒の基体をなす酸化鉄・酸化クロムの 2 成分系を原料鉄塩や沈殿剤を変えて、共沈-乾燥-カ焼の一手法を経て調製し、これら触媒粒子内部の物質拡散の影響を規定し、触媒活性の判定基準を与える有効係数を評価し、触媒マクロ物性と併せて考察を行なった。

*1 Shigeaki KASAOKA, Mitsuru IWAOKA, Masaru OGATA
大阪府立大学工学部化学工学教室：堺市百舌鳥梅町、

当触媒に関しては、最近では梅村¹⁾の詳細な研究があり、拡散現象の影響に対しても言及されている。しかし、従来、有効係数に関するものは余り見当らず、Belnogov ら²⁾の管壁付着触媒に対するものがあるに過ぎないようで、これも、触媒活性の究明に関しては、知識が得られない。

なお、有効係数の近似評価法については、著者らは、さきにアンモニアの空気酸化に対する $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 粒状触媒³⁾ならびにエタノールの脱水反応に対する Al_2O_3 球状触媒⁴⁾に関し

て、検討を行ない、工学的に妥当な結果を得ている。本報では、さらに、当法の適用性を再確認する上からも、詳細な検討を行ない、良好な結論を得た。これらの考察結果について報告する。

2 実 験

2.1 触媒の調製ならびにマクロ物性

触媒は、無機系鉄塩 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (x=8\sim 10), \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ と $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のそれぞれの2成分系ならびに $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の3成分系 [ただし、 $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3=1$ (モル比)] の各5% 混合水溶液 (いずれも、Fe として 20 g 相当量を含む) を 70°C に保ち (ただし、 FeSO_4 を使用する場合には、加温中の Fe^{3+} への酸化を抑制するために、沈殿剤を加える直前に、 FeSO_4 を投入、速やかに溶解し、規定温度 70°C に調節した)、これに他方、沈殿剤として、同温に加温した 2.5% の NH_4OH , NaOH あるいは KOH 水溶液の 10% 過剰量を強くかきまぜながら、瞬時に注加し、生じた共沈水酸化物を口過、蒸留水で洗浄した。このようにして、10 回調製し、これらの共沈水酸化物を十分に混合し、再度、口過、洗浄したものを、110°C で 25 時間、静置、空気乾燥し、その約 50 g 当りに対し、550°C で 3 時間、精製空気流 (内径 2.0 cm のガラス製カ焼管で 300 Ncm³/min ; 約 1.6 cm/sec) 中でカ焼した。これらを、適度に粉碎、混合、篩別けして実験に用いた。組成は、すべて 85% Fe_2O_3 -15% Cr_2O_3 (84.6% Fe_3O_4 -15.4% Cr_2O_3 に相当) になるように調製した。以下に記した記号の下付き添字 1, 2, 3 および 4 は平均粒径 d_p がそれぞれ、 $d_{p1}=1.4, d_{p2}=1.0, d_{p3}=0.7$ および $d_{p4}=0.35$ mm の触媒に対応するものを示す。

なお、触媒 D をさらに、750°C で 3 時間、再カ焼した触媒 D' を調製し、さらに、因みに、 Cr_2O_3 の代りに MgO あるいは、 Al_2O_3 を含む触媒をそれぞれの硝酸塩水溶液 (原料鉄塩も硝酸塩を使用) から、沈殿剤として、 NH_4OH を用い、前述と同様に操作して、85% Fe_2O_3 -15% MgO (G_2) および 85% Fe_2O_3 -15% Al_2O_3 (H_2) を調製した。

これらの $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 触媒 (反応使用後) の代表的なもののマクロ物性として、炭酸ガスの等温 (-78°C) 吸着曲線から求め

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 触媒のマクロ物性

触媒記号 $d_{p2}=1.0\text{mm}$	原料鉄塩	沈殿剤	反 応 条 件 ^{a)}			充てん 密度 (g/cm ³)	細孔平均容積 V_g (m ³ /g)	比表面積 S_g (m ² /g)	細孔平均直径 (Å)
			$p^{\circ}\text{H}_2\text{O}/p^{\circ}\text{CO}$ (-)	温度 (°C)	接触時間 ^{b)} (sec)				
A	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	NH_4OH	4	375	0.07	1.282	0.259	2.81	370
"	"	"	"	400	"	1.278	0.270	29.3	"
"	"	"	"	450	"	1.259	0.286	25.0	460
"	"	"	1	375	0.17	1.275	0.290	30.2	380
B	$\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (モル比=1)	KOH	4	400	0.07	1.172	0.305	39.5	310
"	"	"	1	375	0.17	1.173	0.317	40.9	"
C	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	"	4	400	0.07	1.144	0.326	47.3	280
D	"	NaOH	"	"	"	1.132	0.313	30.6	410
E	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	NH_4OH	"	"	"	1.395	0.220	27.1	330
F	FeCl_3	"	"	"	"	1.392	0.217	18.2	480
D'	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	"	"	"	"	1.122	0.248	13.9	710

a) 18 l $\text{CO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 系 } 5 \text{ g}) \cdot \text{hr}$; 反応時間 : 3 hr

b) 空間速度 [反応流体容積/触媒層容積・時間(sec)] の逆数

た BET 比表面積 S_g , 水銀-水置換法で得た細孔平均容積 V_g , さらに、細孔平均直径 ($=4 V_g/S_g$) などを表 1 に総括して示した。

2.2 有効係数ならびに活性の評価

実験装置の大略は、既報⁴⁾のエタノールの脱水反応に使用した装置とほとんど同じものである。内径 1.0 cm の硬質ガラス反応管を用い、 Fe_2O_3 系触媒 0.500 g (Fe_3O_4 系として^{*2}, 0.486 g に相当; 層高: 0.45~0.53 cm) に対し、初期ガス分圧比を $p^{\circ}\text{H}_2\text{O}/p^{\circ}\text{CO}=4.0^{*3}$ とし、見掛け反応温度 (350~450°C $\pm 3^\circ\text{C}$; 主に 400°C) およびガス流速 [250~2250 Ncm³($\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$)/min ; $N_{\text{Re}}=d_p G/\mu=5.0\sim 250, d_p=0.035\sim 0.14$ cm] を変えて、常圧定常状態における CO の転化率ならびに転化速度を生成 CO_2 のカセイソーダ水溶液 (直列に連結した三つの吸収用フラスコを使用) による常法の吸収滴定法によって求めた。なお、 CO_2 吸収後、さらに、 NaOH , CaCl_2 および P_2O_5 を充てんした乾燥塔で、水蒸気を除去し、未反応の CO 量をオリフィス流量計によって得た測定値と吸収滴定からの測定値とは許容誤差内で一致した。したがって、副反応 (主に $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2+\text{C}$) は無視できた。

2.3 実験結果の解析ならびにその考察

表 1 に示したマクロ物性から、まず知られるように、同一組成で、しかも調製操作条件を全く同じに規定しても、その原料鉄塩や沈殿剤の組合わせによって、各触媒の構造はかなり相違する。なお、当酸化鉄系触媒のマクロ構造とクロム系助触媒の影響の変化などについては、内田ら⁸⁾の詳細な報告があるので、参照されたい。さて、これらの各触媒による見掛け転化速度も、図 1 に示したように、それぞれ著しく異なる。すなわち、当図は粒径 1.0 mm (d_{p2}) の触媒による各転化速度曲線 (転化率 f 対時間因子 W/F ; W : 触媒量 [g], F : CO 供給速度 [mol/hr]) を示したもので、見掛け速度 $r_a [=df/d(W/F)]$ は、 $B>C>D>E>A>$

*2 Fe_2O_3 は反応初期に、きわめて速やかに、反応ガスで Fe_3O_4 にまで、ほとんど定量的に還元される^{5,6)}。他方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO}, \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}$ などの還元・酸化平衡を熱力学的に推算すると、当反応温度域では $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}}$ 比が、大略 0.8 以上では、 Fe_3O_4 で安定に存在することが推定される⁷⁾。

*3 CO を、直列に連結した 3 つの水蒸気飽和槽に通過させ、処定の分圧比になるように、飽和温度をガス流速の増大に従い、94.0~94.20°C ($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}}=4$ に対する理論飽和温度は、1 atm 下で 93.87°C である) に補正調節した。

5) 笠岡, 村田, 工化, 63, 1190 (1960).

6) 笠岡, 阪田, 工化, 68, 75 (1965).

7) P. Bortolini, *Chem. Eng. Sci.*, 9, 135 (1958).

8) 内田, 栗田, 小川, 工化, 54, 750 (1951); 55, 429 (1952) など。

1) 梅村, 触媒, 4, 223 (1962),

2) K. N. Belnogov, B. I. Popov, *Zhur. Fiz. Khim.*, 29, 1383 (1955).

3) 笠岡, 藤井, 森鎌, 井村, 矢野, 化学工学, 26, 556 (1962),

4) 笠岡, 中島, 前田, 畑山, 工化, 68, 49 (1965),

図1 見掛け転化速度曲線

($p^\circ_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ_{\text{CO}}=4$, 400°C , $W=0.486\text{ g}$)

$D' > H > G > F$ の順になることが認められた。このように、同一成分組成の同じ粒径の触媒を作用しても、見掛け転化能の異なる現象を、有効係数の概念を併用して、定量的に考察して見る。

そこで、初めに既報^{3,4)}の1次反応型に対する等温有効係数 η の決定法を適用、検討するために、1次反応点綴

$$[-\ln(1-f)] = \eta k_t (\rho_g/\rho_s) \cdot (W/F) = k_a (\rho_g/\rho_s) (W/F)$$

k_t : 真の速度定数, ρ_g : 反応系ガス密度, ρ_s : 触媒見掛け密度,

k_a : 見掛け速度定数]を試みると、図2に、その一例を示したように、転化率が小さい、外部物質移動抵抗の無視できる高線速下で、COに関し、当操作条件では擬1次反応と近似できることが認められた。したがって、当反応系を擬1次可逆反応^{*4}と仮定すると、外部物質移動抵抗の存在しない場合の球状触媒の等温有効係数 η は次式で表示される。

$$\eta = \frac{(\pi d_p^2) D_{e, \text{CO}} \frac{dp_{\text{CO}}}{dx} \big|_{x=d_p/2}}{(\pi d_p^3/6) \rho_p \cdot S_g \cdot k_t (p^\circ_{\text{H}_2\text{O}} p^\circ_{\text{CO}})^{1/2} \sqrt{-p^\circ_{\text{H}_2} \cdot p^\circ_{\text{CO}_2} / K_p}} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{\rho_p S_g k_t p^\circ_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{e, \text{CO}}} \cdot \frac{K_p + p'}{K_p}}, \quad p' = p^\circ_{\text{H}_2} / p^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const. (仮定)} \quad (2)$$

ここで、 $D_{e, \text{CO}}$ は触媒粒子内のCOの有効拡散係数、 ρ_p は触媒粒子(1個当りの)見掛け密度、 p° は初期分圧あるいは触媒外部表面における分圧、また、 K_p は反応に対する平衡定数^{*4}である。

なお、 K_p がきわめて大きい場合、あるいは $K_p \gg p'$ (例えば水蒸気分圧が大きい場合) の場合には、(2)式の $(K_p + p')/K_p$

*4 熱力学的数値⁹⁾からCO転化反応の平衡定数 ($K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$) は常法によって、次式が導出される (T : °K)。

$$\log K_p = 2114.7/T + 0.20084 - 0.98362 \log T + 1.4173 \times 10^{-3} T - 2.4499 \times 10^{-7} T^2 + 2.4717 \times 10^{-11} T^3$$

当式によると、例えば、 400°C では $K_p = 11.365$ となる。

9) O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, "Chemical Process Principles Part II" John-Wiley (1959).

図2 1次反応点綴

($p^\circ_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ_{\text{CO}}=4$, 400°C , $W=0.486\text{ g}$)表2 各粒径触媒による実測転化速度 (400°C)^{a)}
(r : mol/g. cata.·hr)

触媒	r_1	r_2	r_3	r_4
A	0.114	0.134	0.148	0.152
B	0.311	0.386	0.427	0.444
C	0.265	0.334	0.386	0.424
D	0.212	0.239	0.250	0.255
D'	0.096	0.098	0.099	0.100

a) r_1, r_2, r_3 および r_4 は $W/F=0.41$ における値である。

表3 各粒径触媒有効係数の解析結果 (400°C)

有効係数	触媒	$\alpha=r_2/r_1, \beta=0.7$					$\alpha=r_3/r_1, \beta=0.5$					$\alpha=r_4/r_1, \beta=0.35$				
		A	B	C	D	D'	A	B	C	D	D'	A	B	C	D	D'
η_1		0.68	0.56	0.54	0.75	0.93	0.68	0.61	0.54	0.79	0.96	0.71	0.65	0.56	0.80	0.95
η_2		0.80	0.69	0.68	0.85	0.95	0.80	0.76	0.69	0.89	0.98	0.83	0.81	0.70	0.90	0.97
η_3		0.88	0.77	0.79	0.89	0.96	0.88	0.84	0.79	0.93	0.99	0.92	0.89	0.81	0.94	0.98
η_4		0.90	0.80	0.86	0.91	0.97	0.90	0.88	0.87	0.95	1.01	0.95	0.93	0.89	0.96	0.99

有効係数	触媒	$\alpha=r_3/r_2, \beta=0.7$					$\alpha=r_4/r_2, \beta=0.5$					$\alpha=r_4/r_3, \beta=0.7$				
		A	B	C	D	D'	A	B	C	D	D'	A	B	C	D	D'
η_1		0.67	0.63	0.56	0.81	0.97	0.71	0.66	0.56	0.81	0.95	0.71	0.63	0.54	0.80	0.94
η_2		0.78	0.78	0.71	0.91	0.99	0.83	0.82	0.70	0.92	0.98	0.83	0.79	0.69	0.90	0.96
η_3		0.87	0.86	0.82	0.95	1.00	0.92	0.90	0.81	0.96	0.99	0.92	0.87	0.79	0.94	0.97
η_4		0.89	0.90	0.90	0.97	1.01	0.95	0.94	0.89	0.98	1.00	0.94	0.90	0.87	0.96	0.98

は1となり、従来の1次非可逆のモジュラス^{10,11)}になることはいうまでもない。

つぎに、粒径だけが異なる ($d_{p1} > d_{p3}$) 触媒粒子系では、COの初期分圧比が同じ場合には、 ρ_p, S_g, k_t ならびに $D_{e, \text{CO}}$ は不変と見なせるので、(2)式から、 $\phi_j/\phi_i = d_{p3}/d_{p1} \equiv \beta < 1$ の関係が得られるから、これと(1)式と組合わせて、外部物質移動抵抗の無視できる場合の反応速度 (r_i, r_j) の比を α とすると、次式の関係が得られる。

$$\alpha = \frac{r_j}{r_i} = \frac{\eta_j}{\eta_i} = \frac{\frac{3}{\beta \phi_i} \left[\frac{1}{\tanh(\beta \phi_i)} - \frac{1}{\beta \phi_i} \right]}{\frac{3}{\phi_i} \left[\frac{1}{\tanh(\phi_i)} - \frac{1}{\phi_i} \right]} = \frac{\tanh(\phi_i) [\beta \phi_i - \tanh(\beta \phi_i)]}{\beta^2 \tanh(\beta \phi_i) [\phi_i - \tanh(\phi_i)]} \geq 1 \quad (3)$$

ここで i, j は本報では、 $i=1, 2, 3, j=2, 3, 4$ であり、それぞれの触媒粒径に対応する。

したがって、 α を実測すると、 β は粒径比 (既知) であるから、

10) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.* 31, 916 (1939).

11) A. Wheeler, "Catalysis" edited by P. H. Emmett, Vol. 2, Reinhold Publ. Co., N. Y. (1955) p. 105.

(3) 式によって ϕ_i が決定され、この ϕ_i を (1) 式に入れて、 η_i が評価される。さらに、この η_i 値を (3) 式の $\eta_j = \alpha \eta_i$ の関係式に入れて、 η_j も評価される。したがって、各粒径触媒によるそれぞれの組合わせに対する α が実測されると、同様に、各有効係数が評価される。

なお、以上の数値 ϕ , η の決定に当っては、既報³⁾の (1) 式 (η 対 ϕ) ならびに (3) 式 ($\alpha - \beta - \phi$) のノモグラフを使用すれば、それぞれの実測値 α と β から、直ちに ϕ , η を読み取り決定することができる。

さて、本実験に使用した触媒粒径 (4 種) の比 (β) の組合わせは、0.35, 0.50 および 0.70 の3種となり、後述するように、 α と β の組合わせは6通りできる。

表2に代表例として、触媒 A, B, C, D および D' の速度データを示したが、これらのデータに基づいて、前述の解析を行なうと、表3に示した結果が得られる。

すなわち、表3に示した、それぞれの粒径に対応する6つの有効係数の値は、いずれも、かなり良好に近似していることが認められる。図3には、これら6つの値の平均値 $\bar{\eta}$ を触媒EおよびFの解析結果 (この両触媒は粒径3種に対してしか行なっていないので、 α の組合わせは3通りとなり、したがって、それぞれ、3つの値の平均値 $\bar{\eta}$ を決定した) と併せて示した。このように当評価法は妥当な評価値を与えることが肯かれる。

図3 各触媒有効係数の解析評価値
($p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}/p^{\circ}_{\text{CO}}=4$, 400°C)

また、得られた有効係数は $F > D' > D > A > E > B > C$ の順になっており、表1に示した細孔平均直径の大きさの順には大略、同じ傾向にあるが、当触媒系では、D' 以外の細孔平均直径は大同小異であり、同一粒径に対するものでも、有効係数は、もちろん固有活性、ミクロ・マクロの細孔分布に大きく関連するので、むしろ、当実験条件下では細孔平均直径の大きさは各有効係数の相対値に余り影響を与えないように考えられる。

さて、所望の触媒固有活性を定量的かつ適切に判定するために、触媒単位質量当りのいわゆる工学的、真の化学反応速度 (r/η) ならびに、さらに触媒単位表面積当りの真の反応速度 ($r/\eta \cdot S_g$) を、例えば、粒径 1.0 mm (d_{p2}) の触媒に対して求めると、表4のような結果が得られる。すなわち、 r/η は $B > C > D > E > A > D' > F$ の順となり、見掛け反応速度 (図1, 表2) の順と変わらないが、例えば、 B_2 と C_2 と対比する場合、 B_2 は、見掛け速度に

表4 固有活性の評価*

触媒	400°C [r/η] [mol/g. cata. hr]	[$r/\eta \cdot S_g$] $\cdot 10^3$ [mol/m ² . cata. hr]
A	0.165	5.64
B	0.501	12.7
C	0.484	10.2
D	0.268	8.76
E	0.215	7.94
F	0.066	3.63
D'	0.101	7.48

* r は $W/F=0.41$ における値である。

おいて、約 16% 大きくなっているにもかかわらず (表2), 真の速度においては僅か 4% 弱しか大であるに過ぎないことになる (表4)。

このように、2 種以上の触媒の相対的反応活性を比較するに当って、見掛け速度が相対的に大きく観測されても、有効係数で補正した、すなわち、真の速度は逆である場合³⁾も考えられるので、固有活性の判定には、いかに粒径が小であっても、必ず、有効係数の概念の導入を欠くことはできない⁵⁾。

また、 $r/\eta \cdot S_g$ (表4) では、B, C, F 以外は大差がないことが知られるが、触媒 B_2 と C_2 を対比すると、既述のように、 r/η では、両者は余り差異が認められなかったが、表面積当りの活性では、 B_2 の方が約 25% すぐれているという結果が得られる。

以上の結果を総括すると、当実験範囲内では、B が最も高い活性を示すこと、触媒調製に関しては、沈殿剤として、KOH がすぐれていること、また、原料鉄塩としては、 FeCl_3 塩が余りかんばんしくないことが示唆される。ともかく、当然のことではあるが、固有活性増大への探究も必要ではあるが、むしろ、工学的な併慮

図4 Arrhenius 点綴

($p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}/p^{\circ}_{\text{CO}}=4$, $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$, $W=0.486 \text{ g}$)

(5) $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ 系分子拡散係数 (D) (6) CO_2-H_2 系分子拡散係数 (D)

*5 粒子内の移動現象抵抗を無視小にするためには、理論的に [(2) 式] から、粒径を小さくし粉態に近づければよいことになるが、通常、粉体を成形すると、もとの粉体の場合とは細孔分布 (従って、殊に粒子内有効拡散係数) などが異なり、しかも、成形圧によって、かなり変動し、必ずしも粉態の場合の活性で成形物の見掛け活性を推定できるものとは限らない。従って、工学的には、むしろ成形物、例えば、円柱状やリング状触媒¹²⁾などの原型のままでも有効係数を適切に求める方が合理的で、かつ実用的のように思われる。

12) 笠岡, 阪田, 三崎, 化学工学 30, 153 (1966).

を行なって、反応系に応じた適度の表面積、細孔分布をもった触媒の調製・成形法の開発が望まれる。

終りに、因みに触媒AおよびBによる見掛け転化速度 (350~450°C; $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CO}}=4$) に対する Arrhenius 点綴を、推算した分子拡散係数^{*6}の数値と併せて、図4に示した。すなわち、図中、(1)および(2)は粒子内外の拡散抵抗がほとんど無視できる場合であり、(3)は、粒子内拡散抵抗が存在する場合であり、また、(4)は図1の触媒 A_2 による $W/F=1.82$ の場合に相当し、粒子内外の拡散抵抗がともに存在する場合である。そこで、これらの直線の傾きから、見掛け活性化エネルギー E を求めると

^{*6} 藤田¹³⁾の式により、 $\text{CO-H}_2\text{O}$ 系ならびに $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系 2 成分系分子拡散係数を推算した。

13) 藤田, 化学工学, 28, 251 (1964)。

表5のような結果が得られる。これから明らかなように、触媒粒子内外の拡散現象によって、見掛け活性化エネルギー^{*7}は変動するので、物理的移動現象の併慮なしに求めた活性化エネルギー (反応速度) を別の温度あるいは粒径に外挿して適用することは大きな誤りを伴うことが示唆されるであろう。

(昭和 37 年 4 月, 化学工学第 27 年会で一部講演)

表 5 見掛け活性化エネルギー

図 4 中 番号	触 媒	E [kcal/mol]
(1)	B_4	23.3
"	B_3	22.4
(2)	A_4	25.6
"	A_3	25.5
(3)	A_2	22.9
(4)	"	~20.2~
(5)	$\text{CO-H}_2\text{O}$ 系	2.48
(6)	$\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系	2.46

^{*7} 便宜上、反応速度の温度依存性を示すもので、厳密な意味での見掛け活性化エネルギー、すなわち、反応速度定数の温度依存性を示すものではない。

立方晶系窒化ホウ素の結晶生長の諸因子

(昭和 40 年 9 月 16 日 受理)

久 高 克 也・今 野 熙・的 場 敏 夫*

高圧高温下で触媒金属をもちいた六方晶系窒化ホウ素から立方晶系窒化ホウ素の合成について既に報告した。

本報告ではリチウムおよびマグネシウム触媒についての立方晶系窒化ホウ素の生成域を決定し、リチウム触媒による生成域はマグネシウム触媒の場合に比べ約 150°C, 4 kbar 低いことを見出した。さらに 55~65 kbar の範囲で六方晶系-立方晶系窒化ホウ素の平衡線は大体次式で表わされた。

$$p \text{ (kbar)} = -3.9 + 0.028 T \text{ (}^\circ\text{K)}.$$

この範囲では立方晶系窒化ホウ素はダイヤモンドに比べ熱的に 300~400°C 安定である。

X線解析の結果、リチウムおよびマグネシウム触媒による立方晶系窒化ホウ素の合成結晶はいずれも不純物として、少量の窒素原子を含むと思われる正方晶のホウ素が見出され、また、マグネシウム触媒の場合には酸化マグネシウムが含まれることを見出した。

合成結晶の顕微鏡観察によると、一般に平衡線の近くでは比較的大きな結晶 (平均粒径 0.2 mm) が得られるが、リチウム触媒による場合はマグネシウム触媒による場合に比べ結晶性の高い結晶が得られた。生成域内の低温側では、リチウム触媒の場合、生長step の高い (0.1~2 μ) 結晶が得られるが、マグネシウム触媒の場合、円形の腐蝕孔のみられる結晶が生成されるのが特徴である。また一般に平衡線から遠い高圧の条件では平滑な表面をもつ微結晶 (平均粒径 0.1 mm) が得られた。

1 緒 言

六方晶系窒化ホウ素は黒鉛に似た結晶構造をもち、黒鉛が直接あるいは触媒をもちいて高圧高温下で立方晶系のダイヤモンドに変化するように、六方晶系窒化ホウ素も同様に立方晶系窒化ホウ素に変化させることができる^{1,2)}。立方晶系窒化ホウ素は格子定数が 3.62 Å とダイヤモンド (3.52 Å) に近く、いずれも炭素原子あるいは B^- イオンと N^- イオンの sp^3 軌道関数の四面体的混成から由来する結晶構造をもっている。しかし化学結合の形式は、ダイヤモンドが純粋に共有結合であるのに対し、立方晶系窒化ホウ素は B^- イオンと N^+ イオンの繰り返しによる閃亜鉛鉱型構造で共有結合と同時にイオン結合によって結ばれている³⁾。このような両者の結晶構造の相似性と結合の形の相違からダイ

モンドと立方晶系窒化ホウ素結晶の形態および生長機構の相似点および相違点が認められた⁴⁾。また立方晶系窒化ホウ素の結晶生長においては、温度、圧力の条件、触媒の種類および高圧装置の反応室への試料の挿入法などが重要な因子となるが⁵⁾、本研究ではリチウムおよびマグネシウムを触媒にもちいた場合の立方晶系窒化ホウ素の生成域ならびに生成結晶に及ぼす触媒、圧力および温度の影響について考察した。

2 実 験

高圧装置は Girdle 型装置^{6,7)} を著者らが改良したものを使用し、65 kbar^{*2}, 2000°C までの高圧高温下で実験を行なった。圧力の較正はビスマス、タリウムおよびバリウムの圧力による変態

*1 Katsuya KUDAKA, Hiroshi KONNO, Toshio MATOBA
三菱金属鉱業 (株) 中央研究所：大宮市北袋町。

1) R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.*, 34, 809 (1961).

2) F. P. Bundy, R. H. Wentorf, Jr., *ibid.*, 38, 1141 (1961).

3) C. A. Coulson, (関, 千原, 鈴木訳) “化学結合論”, 岩波 (1954) p. 280.

*2 1 kbar (10^9 dyne/cm²) = 1019.7 kg/cm² = 986.9 atm.

4) K. Kudaka, H. Konno, S. Takahashi, T. Matoba, *J. J. A. P.*, 4, 767 (1965).

5) 今野, 久高, 工化, 68, 1016 (1965).

6) W. B. Wilson, *Rev. Sci. Instr.*, 31, 331 (1960).

7) W. B. Daniels, M. T. Jones, *Rev. Sci. Instr.*, 32, 885 (1961).