— 一般論文 —

酸化鉄-酸化クロム触媒の性能におよぼす成型条件の影響^{*1}

(昭和42年5月24日受理)

横山 恒郎・小野 武彦・荻野 義定^{*2}

1280, 3200, 5120 kg/cm² の圧力下, 20, 65, 100°C の温度において, 共沈法で調製した触媒粉末を, 円筒形ペレットに固めた。そのペレットをつぎの実験の試料に供した。一酸化炭素変換反応に対する活性試験, 構造測定, および圧縮強度測定。

触媒活性は固結条件に敏感でないことが認められたが, 圧縮強度は固結条件により大きく影響されることが認められた。たとえば, 固結温度を少し高くすると (<100°C), 活性に大きな損傷なしに, 圧縮強度の顕著な増加をきたした。

触媒として活性な物質種, Fe₃O₄ の結晶構造に対する影響がないこと, および比表面積と細孔構造に重大な影響を与えないことは, 固結条件に対する活性の非感受性をよく説明する。温度が高いと, 触媒の1次粒子上に酸化層の形成と重なりを生ずることが, 圧縮強度に対する固結温度の特別な寄与の, 主要な原因と考えた。

1 緒 言

固体触媒では, 触媒粉末を適当な大きさ, 形に圧縮成型して使用に供することが少なくない。この圧縮成型の目的は, 触媒の機械的強度の増加, 触媒の充填密度の増加, 反応塔内の通気性の保持などにあるとされており, 圧縮成型は触媒製造上重要な工程の一つであるが, これについての基礎的研究はあまりなされていない。また, 触媒の圧縮成型においては, 通常, 10³~10⁴kg/cm² 程度の圧力が印加されるといわれている¹⁾。触媒に使われるような物質は一般にその表面エネルギーが高く, 反応性に富んでいる。このような状態に上述のような高い圧力が加えられた場合, 表面の化学的性質になんらかの変化が生ずるおそれがあり, 圧縮成型に伴い触媒の固有活性に変化をきたす可能性が考えられるが, このような点に注目した研究はきわめて少ない^{2,3)} 状況である。以上のようなことを考慮して, 著者らは圧縮成型に伴う触媒の諸性質の変化について研究をつづけてきた^{4~7)}。本報はその一環として, 酸化鉄-酸化クロム触媒を試料にし, その一酸化炭素変換反応に対する活性, 機械的強度などが成型条件により, どのような影響をうけるかについて研究した結果を述べたものである。

2 実 験

2.1 試料調製

まず, 硝酸第二鉄水溶液 (1.06 mol/l) と硝酸クロム水溶液 (1.18 mol/l) とを Cr/Fe=2 (原子比) になるように混合し, この混合液と, アンモニア水とを, それぞれ別の容器から, 同時に激しいかきまぜ下にある約 14 l の蒸留水中に滴下し, 混合水酸化物の沈殿を作った。この沈殿物を, 合計 180 l の蒸留水を用い, 傾瀉と吸引口過を繰返し, 洗液中に硝酸根が検出されなくなるまで洗浄した後, 100~120°C に保持された空気浴中で 15 時間乾燥した。このようにして得た粉末を銅製ポートに入れ, これをガラス製還元管に入れて水素を通じ (空気速度 SV≒300 hr⁻¹), 350°C で 4 時間還元した^{*3}。

つぎに還元粉末の圧縮成型を行なった。この操作は 1280, 3200, 5120 kg/cm² の各圧力下で, 室温, 65°C, 100°C の各温度で行なわれ, 室温での成型には既報⁶⁾ で述べた成型器を, また加熱成型には図1に掲げたような成型器を使用した。成型された触媒は直

図1 加熱成型器

A: 上部カバー, B: 下部カバー, C: 試料触媒, D: シリンダー
E: ヒーター, F: ヒーター, G: 熱電対

*1 この報文を「触媒の圧縮成型に関する研究(第1報)」とする。

*2 Tsuneo YOKOYAMA, Takehiko ONO, Yoshisada OGINO
東北大学工学部化学工学科: 仙台市荒巻字青葉。

1) 工, 佐藤, “触媒工学講座第5巻”, 触媒学会編, 地人書館 (1965) p. 78.

2) O. Kostelitz, G. F. Hüttig, Z. Elektrochem., 3, 362 (1933).

3) M. G. Gonikberg, “Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures”, Israel Program for Scientific Translations Jerusalem (1963) p. 94.

4) Y. Ogino, T. Kawakami, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 972 (1965).

5) Y. Ogino, T. Kawakami, K. Tsurumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 639 (1966).

6) Y. Ogino, T. Kawakami, T. Matsuoka, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 859 (1966).

7) Y. Ogino, T. Ono, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, No. 10 (1967) 掲載。

*3 還元後の触媒粉末は空気と接触すると発熱する。この発熱をなるべく少なくするため, 粉末が十分冷却した後外部に取り出した。

径 4 mm, 高さ h mm の円筒形で, h の値は通常は 2.5~3 mm としたが, 目的により種々の値のものも作った。なお, 成型時間は常に 10 分間と一定にした。

2.2 活性試験

図 2 に掲げたような常圧流通式反応装置を用いて, 一酸化炭素変換反応に対する試料触媒の活性を測定した。反応管には, 上述のようにして作った触媒粒 ($h=2.5\sim 3$ mm) を砕いてふるいわけ, 1~2 mm の粒度のものを 1 ml 充てんした。反応条件は, 温度 340~415°C, 原料混合比 $H_2O/CO=4$ (モル比), $SV=2\times 10^4$ hr⁻¹ (時に 9×10^3 hr⁻¹) とした。原料の一酸化炭素はギ酸を濃硫酸で脱水して発生させ, 常法により洗浄したものである。

図2 活性試験装置

1: ヘッドタンク, 2: 水道, 3: フローメーター, 4: マノメーター, 5: CO発生装置, 6: CO溜め, 7: 排水, 8: 液膜流量計, 9: 冷却器, 10: 電気炉, 11: 触媒, 12: 熱電対, 13: ガス採取口, 14: 水供給用注射筒, 15: 液膜流量計, 16: パージ。

2.3 触媒の強度試験

成型圧力, 成型温度, および高さ h を異にする種々の試料の円筒筒方向の圧縮強度を, 木屋式硬度計を用いて測定した*4。

2.4 比表面積, 密度, 全細孔容積, 平均細孔半径, 平均粒子半径

0°C における n -ブタンの平衡吸着量を種々の相対圧で測定し, その結果に BET 理論を適用して, 比表面積 Σ (m²/g) を求めた。触媒の真密度 ρ_t (g/ml) を水置換法で求め, 触媒構成粒子の平均粒子半径 $\bar{R}$ (Å) を, $\bar{R}=3/\rho_t\Sigma$ から⁸⁾ 算出した。触媒のみかけ密度 ρ_p (g/ml) の測定には, 水銀置換法と, 成型粒の h と重量を精測する方法の二方法を用いた。全細孔容積 V_g (ml/g), 平均細孔半径 $\bar{r}$ (Å) を, それぞれ, $V_g=1/\rho_p-1/\rho_t$ および, $\bar{r}=2V_g/\Sigma$ から求めた*5。

2.5 触媒の結晶構造

電子回折実験 (加速電圧 75 kV) を行なって, 触媒の結晶構造を検討した。

2.6 試料の酸化度

試料を再還元 (350°C, $SV\approx 10^3$ hr⁻¹) したときの重量変化率に, 付着水量についての補正を加えて試料の酸化度とした。

*4 触媒粒が破壊したときの加重値を触媒断面積で除し, これをもって強度とした。

*5 ρ_p の測定法の違いにより, ρ_p , V_g , $\bar{r}$ の値は, それぞれ二つ求められることになる。

8) たとえば, 今井, “触媒工学講座第4巻”, 触媒学会編, 地人書館 (1964) p. 50。

3 結果

3.1 活性と成型条件

$SV=2\times 10^4$ hr⁻¹ のときの, 触媒単位重量当りの活性を, 反応時間の関数として, 図 3 に示した。この図からわかるとおり, 活性は反応温度が低いときには経時変化をしないが, 反応温度が高くなると, 時間の経過とともに減少している。そして, 実験値のばらつきの範囲内では, 成型圧力が違って活性値には大きな違いは現われていないことがわかる。 $SV=9\times 10^3$ hr⁻¹ における活性測定結果もこれとほぼ同様な傾向を示し, 活性は成型圧力によって変化しなかった。

図 4 に示したのは, 成型圧力が一定 (5120 kg/cm²) であって, 成型温度が異なる試料についての活性測定結果である。図からわかるように, 成型温度が違って, 活性の上には大きな違いは現われていない。これと同様な傾向が他の成型圧力 (1280, 3200 kg/cm²) の場合にも認められ, 成型温度が変化しても活性は大体不変に保たれることがわかった。

図3 活性と成型圧力の関係

●, ▲, ■: 1280 kg/cm², ○, △, □: 3200 kg/cm², ○, △, □: 5120 kg/cm²

図4 活性と成型温度の関係 (成型圧力 5120kg/cm²)

—●—: 20°C, —○—: 65°C, —○—: 100°C

3.2 触媒の強度と成型条件

種々の成型条件の触媒試料の圧縮強度測定結果を図 5~7 に示した。測定値にはかなり大きなばらつきがあるが, つぎのような傾向があることは十分判断できる。i) 成型圧力が高いほど強度が大である。ii) 高さ h が小さいほど強度が大である。iii) 成型温度が高いほど強度が大である。

3.3 比表面積その他

種々の成型条件下で作られた触媒試料の Σ , ρ_t , および $\bar{R}$ の

図5 成型圧力 1280 kg/cm² における触媒強度と粒高 h の関係

—●—: 20°C, —◐—: 65°C, —○—: 100°C

図6 成型圧力 3200 kg/cm² における触媒強度と粒高 h の関係

—●—: 20°C, —◐—: 65°C, —○—: 100°C

図7 成型圧力 5120 kg/cm² における触媒強度と粒高 h の関係

—●—: 20°C, —◐—: 65°C, —○—: 100°C

図8 比表面積と成型条件の関係

—●—: 20°C, —○—: 100°C

図9 触媒の真密度と成型条件の関係

—●—: 20°C, —○—: 100°C

図10 触媒構成粒子の平均粒子半径と成型条件の関係

—●—: 20°C, —○—: 100°C

値を、成型圧力の関数として図8～10に示した。まず、これらの量と成型圧力の関係を概観すると、いずれも成型圧力によってゆるやかに変化し、約3200 kg/cm²のところで、極大あるいは極小を示している。また、成型温度の影響をみると、100°Cで成型した試料の値は、常温成型のものと類似の圧力依存性をもつこと、両者はほぼ平行的であることなどがわかる。

水銀置換法で求めた ρ_p 、およびこれから求めた V_g 、 $\bar{r}$ と成型条件の関係を、図11～13に実線で示した。これらの量と成型圧力、成型温度の関係については、前述した Σ 、 ρ_t 、 $\bar{R}$ の場合と同様なことがいえる。すなわち、約3200 kg/cm²にゆるやかな極大あるいは極小が認められ、成型温度の異なる試料についての曲線は大體平行的である。

一方、成型粒の h と重量の精測値に基づいて求めた ρ_p 、 V_g 、 $\bar{r}$ と成型条件の関係は、図11～13に点線で示したとおりであり、この場合には、水銀置換法によるものと違い、極大、極小は現われていない。しかし、成型温度が違ふときの曲線が大體平行的である点は変わっていない。

図 11 触媒のみかけ密度と成型条件の関係

—: 水銀置換法, ●: 20°C, ○: 100°C
 ---: 触媒重量, 触媒高精測法, ■: 20°C, □: 100°C

図 12 触媒の全細孔容積と成型条件の関係

—: 水銀置換法, ●: 20°C, ○: 100°C
 ---: 触媒重量, 触媒高精測法, ■: 20°C, □: 100°C

図 13 触媒の平均細孔半径と成型条件の関係

—: 水銀置換法, ●: 20°C, ○: 100°C
 ---: 触媒重量, 触媒高精測法, ■: 20°C, □: 100°C

3.4 触媒の結晶構造

電子回折の結果、写真 1 に示したような Debye-Scherrer 環が得られた。この写真からもわかるように、原粉末（還元後）、常温成型試料、加熱成型試料、いずれにおいても、同じような回折環が現われている。図 14 はこれらの回折環を解析した結果を示したもので、回折が Fe_3O_4 の結晶によるものであること、結晶の面間隔が成型条件に無関係であることがわかる。

3.5 触媒の酸化度

若干の試料について求めた酸化度を表 1 に示した。これから、成型圧力が高く、かつ成型温度の高い試料ほど、酸化されている程度が大であることがわかる。

表 1 触媒の固結条件と酸化度^{a)}

圧力 (kg/cm ²)	3200		5120	
温度 (°C)	20	100	20	100
酸化度 (%)	4.24	4.70	4.62	5.99

a) 還元に伴う重量変化率に付着水量の補正を加えた値

(a)

(b)

(c)

写真 1 触媒の電子回折像

(a): 原料粉末 (還元後), (b): 20°C 成型試料 (1280 kg/cm²),
 (c): 100°C 成型試料 (1280 kg/cm²)

図 14 電子回折像解析結果

●: 20°C, ○: 100°C, —: 文献値
 (图中数字は Fe_3O_4 結晶からの回折線の指数)

4 考 察

4.1 触媒構造と成型圧力

その調製経過から考えて、触媒中には酸化鉄と酸化クロムとが

存在するはずであるが、このうち酸化クロムは、電子回折写真上に明確な回折環を与えないことから考えて、無定形状態で存在しているものと思われる。他方、酸化鉄は、電子回折の結果によれば、 Fe_3O_4 の形で存在していることが判明している。そして、この Fe_3O_4 の結晶構造に対しては、成型条件の違いは何も重大な影響を与えていない（図 14）。したがって、真密度 ρ_t が成型圧力によって変化するという事実（図 7）は、無定形部分——主として酸化クロムと思われる——の物質が変化したためか、密度測定に用いた水が侵入できない空洞構造の増減のためか、あるいはこれらの両方のためであろうと考えられる。いまの場合、無定形部分を形成していると思われる酸化クロムが、過剰酸素をとって高次酸化物に変化しやすいこと⁹⁾、実際成型圧力が違うと酸化度が違うこと（表 1）などを考えあわせると、真密度 ρ_t の圧力依存性には、クロムの酸化状態の変化が関与していると考えられるが、また ρ_t の変化に極小があることをみると、空洞構造が成型圧力の変化によって、図 15 に模式的に示したように、生成消滅することも関与しているのではなかろうかと考えられる。この模型によれば、比表面積 Σ や、平均粒子半径 $\bar{R}$ の圧力依存性に、極小や極大が現われることも、一応理解できることは図中に示したとおりである。

図 15 成型圧力変化による 1 次粒子集合状態の変化模型図
(図中 $\searrow$ は減少, $\nearrow$ は増大を表わす)

つぎに、触媒のみかけ密度 ρ_p 、全細孔容積 V_g 、平均細孔半径 $\bar{r}$ について考察してみる。一般に ρ_p は成型圧力の増加とともに次第に増加すると考えられており¹⁰⁾、 V_g や $\bar{r}$ は成型圧力が増すとともに減少すると考えるのが自然である。ところで、本研究での実験結果をみると、成型粒の重量と h を直接測定して求めた ρ_p や、これを基にして算出した V_g 、 $\bar{r}$ は上に述べたような正常な圧力依存性を示しているが（図 11～13、点線）、水銀置換法から求めた ρ_p 、 V_g 、 $\bar{r}$ には約 3200 kg/cm^2 のところに、極大あるいは極小が現われている。

水銀置換法から求めた ρ_p 、 V_g 、 $\bar{r}$ の異常性は、すべて、 ρ_p の測定に水銀が使われていることに由来するように思われる。水銀は巨大な間隙（約 10^{-3} mm 以上）に侵入できても、これが圧縮されてくると次第に侵入できなくなるであろう。そこで、ある程度以上の成型圧力に達すると、そして元巨大間隙が水銀侵入を許さなくなると、その部分の容積は、触媒のみかけ容積に加算されることになるから、 ρ_p は減少することになる。このような ρ_p の異常性が、その測定法に起因していることは、測定法を変えて、一定の h をもつ試料粒の重量を測定すると、図 11 からわかるように、正常の圧力依存性の ρ_p を与えていることから理解できる。

ρ_p に異常があれば、次式

$$V_g = 1/\rho_p - 1/\rho_t, \quad \bar{r} = 2 V_g / \Sigma$$

9) たとえば、荻野、触媒、3, 379 (1961)。

10) 神沢、三田村、島村、“粉体”、久保、水渡、中川、早川、共編、丸善 (1962) p. 871。

を使って求めた V_g や $\bar{r}$ にも異常が現われるのは当然である。このことを別な言葉でいえば、水銀が侵入できなくなった元巨大間隙の容積が V_g の観測値に入ってきて、その値を増加させ、また、この部分は当然大きな半径の細孔を形成するであろうから、 $\bar{r}$ をも増加させる、ということになる。

なお、当然のことながら、前に考察した Σ 、 ρ_t 、 $\bar{R} = 3/\Sigma\rho_t$ などは、上に述べた ρ_p の異常性とは関係がない。

4.2 触媒構造と成型温度

常温成型試料と加熱成型試料の電子回折結果に差が認められないこと、また、 Σ 、 ρ_t 、 ρ_p 、 V_g 、 $\bar{r}$ 、 $\bar{R}$ などと成型圧力の関係も大体同様な傾向が両試料で認められることから、加熱成型試料についても、前項 4.1 で論じたと同様なことがいえるように思われる。ただ表 1 からわかるように、加熱成型試料の方が、概して酸化度が大である点が違っている。

加熱成型試料では酸化度が高いという事実は、 Σ その他の量が常温成型試料のそれらとほぼ同様な圧力依存性を示しながらも、ある程度の差を保って平行的に変化していることと無関係ではないように思われる。すなわち、酸化度が大であるということは、1 次粒子表面に比較的厚い酸化層をもつ模型を考えることを可能にする*6。そして、この酸化層の形成にさいしては、外部から大きな圧力が加えられていることを考慮すると、各 1 次粒子表面の酸化層は互いに重なりあっていると考えてもよいであろう。このような重なりあいは、当然、1 次粒子間に空洞を形成する機会を高めるであろう。さらに、空洞形成に至らぬまでも、1 次粒子間の間隔を小さくしたり、1 次粒子自身の径を大きくする効果を生ずるであろう。このように考えてくると、加熱成型試料では、常温成型試料に比べて、 Σ 、 ρ_t 、 V_g 、 $\bar{r}$ が小さく、 ρ_p 、 $\bar{R}$ は大きくなると考えられ、実験事実をよく説明することができる。

4.3 活性と成型条件

たとえば、酸化銅-酸化クロム触媒⁷⁾では、活性は成型圧力によって大きく変化し、活性-成型圧力曲線に極大・極小が現われるなどの異常性が認められている。同様な活性の異常変化は、酸化亜鉛-酸化クロム触媒でも認められている⁸⁾。ところが、本研究で試料にした酸化鉄-酸化クロム触媒では、実験結果の部にも述べたように、活性は成型条件によってほとんど変化しなかった。

従来の研究によれば、酸化鉄-酸化クロム系触媒の一酸化炭素変換反応に対する活性は、触媒中の酸化鉄によるものとされている^{11,12)}。このことと、本研究の実験結果、すなわち、触媒中の Fe_3O_4 の結晶構造が成型条件によって変化しないということを考えあわせると、触媒試料の固有活性が成型条件で不変であっても不思議ではない。

しかしながら、実験的に観測される活性は、固有活性ばかりでなく、比表面積や細孔半径などの関数であり、成型条件による比表面積や平均細孔半径などの変化も、観測される活性上に反映するはずである。まず、触媒の比表面積の変化からの寄与を検討してみる。比表面積と成型条件の関係は図 8 に示したとおりであ

*6 もちろん、酸化されるのはクロム部分と考えているので、厳密には、一様な層ではないと考えなければならないが、ここでは平均的にみて、一様な層があるかのように考える。

11) 藤堂、“触媒工学講座 第 10 巻”，触媒学会編，地人書館 (1967) p. 437。

12) 吉村，工化，34, 745 (1931)。

る。これから、比表面積の変化は最大で約 3% 程度でしかないことがわかる。いま、活性が比表面積に比例するとし、一酸化炭素転化率は 50% 以下とすれば、上記の表面積変化に起因する転化率の違いは 1.5% 以下になる。このような小さい転化率の違いは実験誤差範囲内にあると考えられ、比表面積の変動は事実上、活性に影響していないといえよう。

つぎに平均細孔半径の変化の影響をみでみる。実験結果からわかるように、試料の平均細孔半径は 20~40 Å の範囲にあり、かなり小さい。したがって、全反応速度に対する細孔内拡散の影響を考慮に入れる必要がある。いま、水銀置換法による値を採用するとすれば、 $\bar{r}$ の一番違うのは、成型圧力 1280 kg/cm² における常温成型試料と 100°C 成型試料についてである。そこで、これら両試料について、触媒有効係数 E_f を求め⁷⁾、転化率にどれだけの違いを生ずるかを概算すると、350°C において、加熱成型試料の方が 6~8% だけ転化率が低くなるという結果になった。実際の転化率にはかなりのばらつきがあるが、成型温度の違いにより 6~8% もの転化率の系統的な差があるとは認めがたく、成型温度が違って転化率には大きな違いがなく、上述の計算結果と一致しない。この原因は、恐らく、水銀置換法による ρ_p , V_g , $\bar{r}$ に異常な振舞いがあることから推測できるように、この方法で求めた ρ_p , V_g , $\bar{r}$ を上記のような計算に用いるのが適当でないことにあるのではないと思われる。

一方、 h と重量を測る方法で求めた ρ_p , V_g , $\bar{r}$ を使って上述のような計算をすると、転化率には 3% 以下の違いしか現われないという結果になる。この程度の違いなら、活性測定の実験誤差からみて、事実上、活性は成型温度に無関係と考えることができ、実験結果とも矛盾しない。

4.4 触媒の強度と成型条件

本研究の結果、試料触媒の強度は、実験条件の範囲内では、i) 成型圧力が高いほど、ii) 成型体の高さ h が小さいほど、そして iii) 成型温度が高いほど、大であることが認められた。

一般に粉体を圧縮して作った成型体の強度は、これを構成する 1 次粒子の種類、大きさと形状、1 次粒子間の距離、粒子-粒子の接触面積ないしは接触点数、などの関数であるだけでなく、また、成型体内に生ずる密度分布によっても変わってくる。ところで、粒子-粒子の接触点数は成型圧力とともに増加することが知られており¹³⁾、図 15 に示した粒子の集合模型もこれを支持している。もちろん、成型圧力が高くなれば、成型体内の密度分布も変化し、これに起因する強度増加もあるであろうが、成型圧力の増加に伴う強度増加には、粒子-粒子の接触点数の増加の寄与が少なくないであろう。

圧縮された粉末成型体内には、成型条件によって異なる、きわめて複雑な密度分布があることはよく知られている^{14~16)}。そして、低密度分布が脆弱部分となって、これに沿って破壊が起こりやすい¹⁰⁾。このような密度分布を改善し、一様に締まった強い成型体を得るには、成型体の高さ h を小さくして、側壁-粉体間の摩擦を小さくするのが有効であるといわれている¹⁷⁾。本研究で認められた h を減少させたときの強度増加は、これら従来の考え方を支持する。

本研究で認められた iii) の効果はまだあまり報告されていないものである。たかだか 100°C 程度に加熱して圧縮することが、触媒強度の増加に有効であるという事実は、他の触媒にも応用できる可能性があり、触媒強度の増加手段として見逃しえないものであろう。この加熱成型法は、従来のいわゆる“Hot Pressing”とは異なるものと考えられる。“Hot Pressing”では、通常、数百度から千度以上もの高温で圧縮成型が行なわれる。このような高温下では、焼結が起こり、触媒の比表面積が失われる結果、活性も著しく害なわれ、特別な用途の触媒を除けば、成型法として適当でない。また、圧縮時に、高い反応性をもつ状態を加熱により出現せしめ、強固な成型体を得る“Reactive Hot Pressing”¹⁸⁾は、本研究で採用した成型法と似ているが、この場合も、400~800°C¹⁸⁾で圧縮成型されるので、本研究の 100°C 前後とはかなりの違いがある。

iii) の効果の原因には、加熱圧縮時の粉体内応力分布が改善されることもあるかもしれないが、加熱圧縮した試料の方が酸化度が高いという現象も大きく関与しているように思われる。原粉末は還元後のものであるから、圧縮時の温度が高いと酸化速度が大きくなることは理解できる。そして前にも述べたように、酸化度が高いことは、1 次粒子表面での酸化層の形成と、各 1 次粒子表面の酸化層の重なりという模型を考えることを可能にし、これにより触媒構造上の特徴の多くが説明できた。いまの強度増加についても、粒子-粒子の表面部の重なりあいが、加熱圧縮により増加するためとして無理なく理解できる。このように考えてくると、表面酸化層の微細構造、その形成と応力分布の関連、酸化層の安定性などは触媒の性質、特に強度に対して重要な役割りを演じているであろうと考えられ、これらの詳細に関する今後の研究が必要と思われる。とにかく、触媒活性をほとんど害せずに、強固な触媒を圧縮成型法で作るいう成型温度があるということは、有用な知見であるように思われる。

(昭和 42 年、日本化学会第 20 年会講演)

本研究を行なうに当たり、電子回折実験は御便宜を頂いた、東北大学工学部電子工学科和田正信教授、ならびに研究費の御援助を賜った、旭硝子工業技術奨励会に厚く感謝致します。

⁷⁾ 拡散係数 D_K を $D_K = 9.7 \times 10^8 \bar{r} \sqrt{T/M}$ (cm²/sec) から、有効拡散係数 D_0 を $D_0 = D_K V_g \rho_p \chi$ から、みかけの反応速度定数 k_{exp} を $k_{exp} = x_0 \cdot S V \cdot \ln\{1/(1-x/x_0)\}$ なる式 (O. A. Hougen, K. M. Watson, “Chemical Process Principles Combined Volume”, John Wiley and Sons, Inc. (1950) p. 962) から求め、Thiele の modulus m^* を $m^* = R \sqrt{k_{exp}/D_0}$ から求めて E_f を、 E_f と m^* の関係式から算出した。ただし、上式中で T は反応温度 (°K), M は分子量, χ は細孔の迷光度 (ここでは 0.09 とした), x は転化率, x_0 は平衡転化率, R は触媒の大きさ (球とみなしたときの半径) である。

13) W. H. Wade, *J. Phys. Chem.*, 68, 1029 (1964).

14) P. Duwez, L. Zwell, *Metals Transactions*, 137 (1949).

15) H. R. Gregory, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 40, 241 (1962) (London).

16) D. Train, C. J. Lewis, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 40, 235 (1962).

17) 谷, “粉体”, 久保, 水渡, 中川, 早川, 共編, 丸善 (1962) p. 421.

18) A. C. D. Chaklader, L. G. McKenzie, *Ceramic Bulletin*, 43, 892 (1964).