t : 温度	[°C]	α : 見かけ反応速度比, $=r_{a2}/r_{a1}$	[-]
V_g : 触媒単位質量当りの細孔容積	[cm ³ /g]	β : 形状寸法比, $=(V_p/S_0)_2/(V_p/S_0)_1$	[-]
V_p : 触媒 1 個当りの見かけ容積	[cm ³]	r : 触媒 (円柱) の径高比, $=R/L$	[-]
x : 一酸化炭素の転化率	[-]	θ : 触媒内部空隙率	[-]
η : 触媒有効係数	[-]	ρ_a : 触媒見かけ密度	[g/cm ³]
ϕ : 形状相関・修正 Thiele モジュラス	[-]		

銅・亜鉛系触媒を用いた一酸化炭素転化反応の反応速度式^{*1,*2}

(昭和 44 年 7 月 2 日 受理)

土本 皓二・小田 康博・森田 義郎^{*3}

銅・亜鉛系の触媒を用いた場合の, 200°C 前後の低温での一酸化炭素転化反応について, ガス拡散の影響および初速度の各成分ガス分圧依存性などを調べた。

反応は通常の常圧流通式反応器を用い, 反応温度は 155~230°C で測定した。また, 触媒は Girdler G-66 B 触媒を使用した。

その結果, ガス拡散の影響は反応温度が 200°C 以下ではほとんど無視できることがわかった。また, 初速度におよぼす各成分ガスの分圧の影響は Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定して導びかれた式, (1) 式ですべてうまく整理することができた。

$$r = k \cdot \frac{\sqrt{K_{CO}P_{CO}} \cdot K_{H_2O}P_{H_2O} - 1/K_p \cdot \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}} \cdot K_{CO_2}P_{CO_2}}{(1 + \sqrt{K_{CO}P_{CO}} + K_{CO_2}P_{CO_2})(1 + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}} + K_{H_2O}P_{H_2O})} \quad (1)$$

そしてさらに, この (1) 式の持つ意味について, 二, 三の検討を加え, (1) 式が妥当であることを見出した。

1 緒 言

一酸化炭素転化反応用の触媒としては, 通常, 鉄・クロム系の触媒が用いられているが, 近年になって, 200°C 前後の低温で活性のある銅・亜鉛系の触媒が開発され, おもにアンモニア工業などで漸次利用され始めている。しかしながら, この銅・亜鉛系の触媒に関する研究例は非常に少なく, 反応機構などについてはほとんど解明されていない。

本報においては, この銅・亜鉛系触媒を用いた, 200°C 前後の低温における一酸化炭素転化反応について, ガス拡散の活性におよぼす影響, 各成分ガス分圧と活性との関係などについて調べた。そしてその結果をもとにして, いくつかの仮定を設けた上で, 反応機構推察の手掛りとなり得るような速度式を導入した。

2 実 験

2.1 触 媒

触媒はケメトロン社製 Girdler G-66 B 触媒 (3/8"×3/8" 錠剤) を一定の大きさに粉砕, 整粒して用いた。触媒量は 0.10~0.30 g を使用し, これに同一粒径の α -アルミナ^{*4}を加えて, 触媒量の全量を常に 0.6 g 一定とした。また, 触媒層上部には予熱層として, 同一 α -アルミナ約 2 g を設置した。なお, 希釈剤および予熱剤として用いた α -アルミナについては, それ自身はい

かなる条件においても活性を示さないことを確認した。

2.2 反応装置および方法

活性の測定は図 1 に示すような, 常圧流通式反応器を用いて行なった。反応管は内径 10 mm のバイレックスガラスで, 触媒はシリカウールでとめた。反応温度は水銀温度計を直接触媒中に挿入して測定した。また, 分圧の調整は窒素を不活性ガスとして行なった。

図 1 反 応 装 置 図

触媒は活性測定前に 250°C で 1.5 時間, [CO+N₂] ガスを通じてその活性化を行なった。なお, 本実験においては, 触媒の活性化条件を一定に保つことにより, ほぼ完全な再現性が得られた。

2.3 一酸化炭素吸着量の測定

一酸化炭素の吸着量は通常の定容吸着装置を用いて測定した。吸着量測定に際しては, 触媒の前処理として, 250°C で 2 時間水素による還元を行ない, さらにその温度で 5 時間脱気して, 水素や水蒸気などの吸着ガスを脱離させた。

2.4 結果の表示法

本実験の条件では, 副反応はまったく起こっていないことが確

*1 この報文を「一酸化炭素転化用低温活性触媒の研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 土本皓二, 森田義郎, 工化, 70, 1473 (1967)。

*3 Koji TSUCHIMOTO, Yasuhiro ODA, Yoshiro MORITA 早稲田大学理工学部応用化学科: 新宿区西大久保。

*4 α -アルミナは市販の活性アルミナを 1100°C で 4 時間結成して得た。

1) 森田義郎, 土本皓二, 燃協誌, 46, 802 (1967)。

かめられたので、転化率 $[x]$ は (2) 式により求め、初速度は x と $[W/F]$ との関係から、図上微分と外挿法により、 $[W/F]=0$ に外挿した時の速度を求めて初速度とした。

$$x = \frac{V'_{\text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}}{100 - V'_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{100}{V_{\text{CO}}} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

ただし、 V_{CO} 、 V_{CO_2} は原料ガス中の一酸化炭素、炭酸ガスのパーセントであり、 V'_{CO_2} は生成ガス中の炭酸ガスのパーセントである。なお、本文中の $[W/F]$ は time factor で、 W は触媒量、 F はガス流速である。

3 結 果

3.1 ガス拡散の影響

固体触媒を用いる反応において、反応速度式を導いたり、反応機構を検討するような場合には、ガス拡散の影響が無視できないような場合は、その解析が非常に困難であり、できる限り拡散の影響が無視できるような条件で測定するのが望ましい。そこで、まずガス拡散の影響を調べるため、触媒粒径および触媒量が活性におよぼす影響を調べた。図2は異なる触媒量での x と $[W/F]$ との関係を示す。これによると、200°C では触媒量を 0.10 g、0.30 g と変化させても、その x と $[W/F]$ との関係はほぼ1本の曲線に重なっており、この条件では外部拡散の影響は無視できると思われる。これに対し、215°C の結果では、これが異なる2本の曲線となっており、拡散の影響を受けていることがわかる。次に触媒の粒径を種々変化させて、その粒径と活性との関係を調べた結果を表1に示す。表1は反応温度が 200°C の場合の結果であるが触媒粒径が小さくなるにつれて活性は増大し、粒径が 24 mesh より小さくなると、活性は一定の値を示した。なお、表中で 48~65 mesh の触媒で活性が再び小さくなっているが、これをガス拡散の影響として説明することは難しく、その原因について目下検討中である。ガス拡散の影響については、このほか見かけの活性化エネルギーの値からも推定される。図3は 28~48 mesh の触媒を用い、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=1$ のガスで測定した初速度のアレニウス・プロットであるが、200°C 以下では、見かけの活性化エ

図3 初速度の温度変化 (アレニウスプロット)
 $P^{\circ}_{\text{CO}}: 0.5 \text{ atm}$, $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}: 0.5 \text{ atm}$

ネルギーは 17.2 kcal/mol であるのに対し、200°C 以上では 3~4 kcal/mol となっており、ガス拡散の活性化エネルギーに近い値となっている。

以上の結果から、ガス拡散の影響が無視できる条件として、反応温度は 200°C 以下、触媒粒径は 28~48 mesh、ガス流速は 100 ml/min 以上の条件を設定して、以下の実験を行なった。

3.2 各成分ガス分圧と初速度の関係

原料ガスの組成が触媒の活性におよぼす影響を知ることは、工業的に重要であることはもちろん、反応速度式を組み立てる基礎でもある。そこで、反応ガスである一酸化炭素、水蒸気に加えて、反応生成ガスである水素、炭酸ガスについて、その分圧が初速度におよぼす影響を調べた。その結果を図4~7に示す。図4および図5からわかるように、一酸化炭素および水蒸気については、初速度の分圧依存性は同じような傾向を示した。水素分圧の影響 (図6) は複雑であり、低い水素分圧の範囲では、水素によって反応は促進されて速度は増大するが、水素分圧がより高くなると速度は減少した。これに対し、炭酸ガスの場合 (図7) は分圧の増加とともに、速度は単純に減少した。

図2 触媒量の違いが転化率におよぼす影響

反応ガス $0.25 \text{ atm} \cdot \text{CO}$, $0.5 \text{ atm} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 触媒粒径 28~48 mesh
触媒量 ○: 0.30 g, ●: 0.10 g

表1 触媒粒径におよぼす粒径の影響

反応温度 200°C, W (触媒量) 0.3 g, F : 流速 (CO mol/hr)

触媒粒径 (mesh)	12~16	16~20	20~24	24~28	28~35	35~48	48~65
転化率 (%)							
$W/F=0.5$ のとき	10.4	11.6	13.3	17.5	17.3	17.8	15.3
$W/F=1$ のとき	17.6	19.2	23.0	28.4	28.5	28.3	24.2
$W/F=2$ のとき	29.5	32.3	35.6	42.3	42.3	41.4	35.0

図4 CO の初期分圧と初速度との関係

$P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}=0.5 \text{ atm}$ 一定, $P^{\circ}_{\text{H}_2}=P^{\circ}_{\text{CO}_2}=0$

図 5 初速度の水蒸気分圧依存性

 $P^{\circ}\text{CO}=0.3\text{ atm}$ 一定, $P^{\circ}\text{H}_2=P^{\circ}\text{CO}_2=0$

図 6 初速度の水素分圧依存性

 $P^{\circ}\text{CO}=0.3\text{ atm}$ 一定, $P^{\circ}\text{H}_2\text{O}=0.2\text{ atm}$ 一定, $P^{\circ}\text{CO}_2=0$

図 7 初速度の炭酸ガス分圧依存性

 $P^{\circ}\text{CO}=0.3\text{ atm}$ 一定, $P^{\circ}\text{H}_2\text{O}=0.2\text{ atm}$ 一定, $P^{\circ}\text{H}_2=0$

4 考 察

4.1 速度式の導入

前節で得られた初速度と各成分ガス分圧の関係をもとにして、これらの結果を矛盾なく整理、説明できるような反応速度式の導

入を試みた。

反応速度式の導入にあたっては、酸化還元機構^{*5,2)}、Langmuir-Hinshelwood 機構、Rideal 機構などを仮定して、それぞれの場合について、いろいろな条件を考慮して検討した。その結果、本研究の範囲では、Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定して導びかれる式の一つである (1) 式が最もよく実験結果と一致していた。

$$r = k \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} - 1/K_p \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \cdot K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{(1 + \sqrt{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (1)$$

ただし、 r は反応速度、 k は速度定数、 K は吸着平衡定数、 K_p は反応の平衡定数、 P は分圧である。

すなわち、(1)式と実験結果との一致は、次のようにして確かめることができる。たとえば、図4の一酸化炭素分圧依存性については、図4の測定条件である $P^{\circ}\text{H}_2=P^{\circ}\text{CO}_2=0$ 、 $P^{\circ}\text{H}_2\text{O}$ =一定の値を (1) 式に代入すると (3) 式が得られる。

$$r_0 = k \cdot \frac{b \cdot \sqrt{K_{\text{CO}} P^{\circ}\text{CO}}}{a(1 + \sqrt{K_{\text{CO}} P^{\circ}\text{CO}})} \quad (3)$$

ただし、 r_0 は初速度、 $P^{\circ}\text{CO}$ は一酸化炭素の初期分圧である。

また、本文中の $P^{\circ}\text{H}_2$ 、 $P^{\circ}\text{CO}_2$ 、 $P^{\circ}\text{H}_2\text{O}$ は、それぞれ水素、炭酸ガス、水蒸気の初期分圧である。(3)式から $1/r_0$ と $1/\sqrt{P^{\circ}\text{CO}}$ との間には直線関係があることがわかるが、事実、図4の結果を (3)式にしたがって再プロットしたところ、非常によい直線性が得られた。その結果を図8に示す。

まったく同様な方法で図5~7の結果を再プロットしたところ、図9~11にみられるように、それぞれ $1/r_0$ と $1/P^{\circ}\text{H}_2\text{O}$ 、 $1/r_0$ と $\sqrt{P^{\circ}\text{H}_2}$ 、 $1/r_0$ と $P^{\circ}\text{CO}_2$ の間によい直線性が得られ、いずれも、(1)式で表わされることがわかった。また各直線から各種成分ガスの吸着平衡定数を算出し結果を表2に示す。

さらに縦軸 ($1/r_0$) の切片値、その時の測定条件、すなわち一定に保った他のガス分圧値、および表2に示された各ガスの吸着平衡定数値を利用すると速度定数 k の値が算出される。例えば図8の 185°C の場合を例にとると (3) 式中の a, b の定数は $P^{\circ}\text{H}_2=P^{\circ}\text{CO}_2=0$ 、 $P^{\circ}\text{H}_2\text{O}=0.5\text{ atm}$ (一定) の測定条件、および $K_{\text{H}_2\text{O}}$

図 8 $1/r_0$ と $1/\sqrt{P^{\circ}\text{CO}}$ の関係 $P^{\circ}\text{H}_2\text{O}=0.5\text{ atm}$, $P^{\circ}\text{H}_2=P^{\circ}\text{CO}_2=0$

*5 Fe·Cr 触媒を用いた CO 転化反応は、この酸化還元機構で進行するといわれている。

2) P. H. Emmett, "Catalysis", II (1955) p. 75.

図 9 $1/r_0$ と $1/P_{H_2O}^{1/2}$ の関係
 $P_{CO}^{1/2}=0.3 \text{ atm}$, $P_{H_2}^{1/2}=P_{CO_2}^{1/2}=0$

図 10 $1/r_0$ と $\sqrt{P_{H_2}^{1/2}}$ の関係
 $P_{CO}^{1/2}=0.3 \text{ atm}$, $P_{H_2O}^{1/2}=0.2 \text{ atm}$, $P_{CO_2}^{1/2}=0$

図 11 $1/r_0$ と $P_{CO_2}^{1/2}$ の関係
 $P_{CO}^{1/2}=0.3 \text{ atm}$, $P_{H_2O}^{1/2}=0.2 \text{ atm}$, $P_{H_2}^{1/2}=0$

(185°C) より決定される。そこで縦軸切片値は $a/k \cdot b$ に等しいことから k が算出される。同様に図 9, 図 11 より求めた k の値を併せて列記すると, 1.78×10^2 , 1.96×10^2 , 1.55×10^2 となりほぼ等しい値が得られた。以上は 185°C の結果であるが, 同様に 170°C, 200°C の場合にもほぼ一定した値となり, 実験結果は(1)

表 2 各成分ガスの吸着平衡定数

吸着平衡定数 (atm ⁻¹)	K_{CO}	K_{H_2O}	K_{CO_2}	K_{H_2}
反応温度(°C)				
170	0.22	8.2	0.23	0.0055
185	0.11	6.4	0.19	0.0031
200	0.04	4.7	0.14	0.0011

式で整理できると考えられる。ただし水素の場合には活性促進効果があるので 4・3 で述べる。

4・2 上記速度式の妥当性

上記の(1)式は, 図 4~7 の結果を最もよく表わすものとして導びかれた式であるが, この(1)式が他の種々の速度式と比較して最もすぐれているとした理由には, 単に図 8~11 の直線性がすぐれていることだけではなく, 速度式の持つ意味についても, 実験結果と矛盾しなかったためである。そこで, 次にこの速度式の持つ意味についてその妥当性を述べる。

(1)式は反応ガスの触媒上への吸着について, 次のような内容を含んでいる。

(a) すべてのガスの活性点への吸着は Langmuir の吸着式にしたがう。

(b) 一酸化炭素と水蒸気は触媒上の別々の点に吸着する, いわゆる独立吸着である。

(c) 一酸化炭素と炭酸ガス, 水素と水蒸気は, それぞれ同じ点に競争的に吸着し合う。

(d) 一酸化炭素および水素は一分子が二つの活性点を占める吸着である。

これらの点については, その妥当性を確認した上で, (1)式が最もすぐれているとしたが, 以下, その妥当性について述べる。

4・2・1 Langmuir 型吸着 (一酸化炭素の吸着を例として) 図 12 は通常の設定吸着装置を用いて測定した, 一酸化炭素の吸着等温線である。この等温線は非常に強い吸着で, 低い平衡圧ですでに飽和すると思われる吸着と, 比較的弱いと推定される吸着の 2 種類の吸着が合成されたような形をしている。そこで, 一酸化炭素の吸着について, 2 種類の吸着を考え, 一方は非常に強い吸着で, 低い平衡圧で飽和に達し, 他方は比較的弱いと思われる吸着で, 触媒上に架橋型の吸着をすると仮定し, その吸着は Langmuir の式にしたがうとすれば, 吸着量 v と平衡圧 p との間には次のような関係が得られる。

$$v = c + \frac{b \sqrt{ap}}{1 + \sqrt{ap}} \quad (4)$$

ただし, a , b , c は定数である。図 13 は図 12 の吸着等温線を(4)式にしたがって再プロットした結果であるが, 非常によい直線性が得られており, 一酸化炭素の吸着は(4)式で整理できることがわかった。このことは, 一酸化炭素の吸着が Langmuir の式にしたがうとして, 速度式を導びくことも可能であることを示している。

4・2・2 一酸化炭素と水蒸気の吸着は独立吸着である点について 一酸化炭素と水蒸気は, それぞれ触媒上の別々の点に吸着するとした理由としては次のような事実による。すなわち, いま一酸化炭素および水蒸気の初期分圧を 0~0.9 atm の広い範囲で変化させて, 初速度との関係を調べたところ, どちらの場合も初速度は分圧に対して極大値を有するような結果は得られなかった。このことから, 反応に関与する一酸化炭素と水蒸気の吸着は触媒

図 12 CO の吸着等温線

図 13 CO 吸着等温線のラングミュア・プロット
(4)式の妥当性の検討

上の別々の点で起こっていると推察した。なぜならば、もし一酸化炭素と水蒸気の吸着が競争吸着であるならば、相互の吸着阻害効果のため、一方の分圧を非常に高くすると、他方の吸着が阻害されるため、初速度は減少するはずであり、 P°_{CO} 、 $P^{\circ}_{H_2O}$ 変化、いずれの場合も初速度は極大値をとらなければならない。

4.2.3 一酸化炭素と炭酸ガス、水蒸気と水素が、それぞれ競争吸着である点について この点については、混合ガス吸着の実験から次のような事実を得た。すなわち、(イ) 一酸化炭素は炭酸ガスの吸着を阻害するが、水素の吸着は阻害しない。(ロ) 炭酸ガスは一酸化炭素の吸着を阻害する。(ハ) 水素は一酸化炭素の吸着は阻害しない。また、ガスクロマトグラフィーによる実験から、水素は水蒸気の吸着を阻害するが、炭酸ガスの吸着にはほとんど影響しないことを認めた。なお、これらの点については、次報³⁾で詳しく報告する。

4.2.4 一酸化炭素および水素は一分子が二つの活性点を占める点について (1)式において、一酸化炭素および水素については、その初速度におよぼす影響が平方根の形になっているが、これは一酸化炭素および水素が一分子で二つの活性点を占めるためと考えられる。これについて、水素の場合は一般に水素はこのような温度で解離吸着することが多い⁴⁾とされており、本触媒上へ

の吸着も解離吸着していると考えれば、一分子が二つの活性点を占めることを説明することができる。また、一酸化炭素については、架橋型の吸着を考えることにより、これを説明することができる。この架橋型の吸着については、Eischens⁵⁾が赤外吸収スペクトル実験の結果から、銅触媒上では直線型の吸着に加えて、架橋型の吸着も起こっていると報告している。一酸化炭素の吸着が一部架橋型であるとするのは、一酸化炭素の吸着が(4)式でうまく整理できたこととも矛盾しない。

4.3 水素の活性促進効果

前節の図6から明らかなように、水素は低い分圧範囲では反応を促進させていた。しかしながら、上記(1)式においては、この水素促進効果については何ら述べられていない。そこで、この水素の促進効果が(1)式においてどのように表現されているかを検討した。図14は水素を含む場合と含まない場合の一酸化炭素分圧変化である。図14では、どちらもよい直線性が得られており、その意味では水素の有無にかかわらず、(1)式が適用できるものと考えられる。しかし、さらに図14の直線の勾配から、それぞれの場合の吸着平衡定数 K_{CO} を求めると、水素を含む場合の方が6倍位大きくなっていた(表3参照)。したがって、(1)式においては、水素の促進効果は K_{CO} の値の増大として表わされていると考えることができる。なお、ス波ら⁶⁾は $CuO \cdot Cr_2O_3 \cdot ZnO$ 触媒について、一酸化炭素の吸着に対する水素の添加効果について調べ、その効果は低い水素分圧の範囲でのみ見られたと報告している。このことは本実験の結果と矛盾しない。

なお、同様な実験を水蒸気分圧依存性についても調べたが、水

図 14 水素の有無による $1/r_0$ と $1/\sqrt{P^{\circ}_{CO}}$ の関係の違い

反応温度 ①, ③: 170°C, ③, ④: 185°C, ⑤, ⑥: 200°C

原料ガス ①, ③, ⑤: 水素を含まない場合, ②, ④, ⑥: 0.1 atm の水素を含む場合

$P^{\circ}_{H_2O} = 0.4$ atm 一定

表 3 水素の有無による K_{CO} の違い

反応温度(°C)	170	185	200
$K_{CO}(\text{atm}^{-1})$			
水素無添加のとき	0.22	0.11	0.04
水素添加のとき	1.21	0.69	0.44

4) D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell, "Chemisorption" (1965) p. 67.

5) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, *J. Phys. Chem.*, 60, 194 (1956).

6) S. Tsuchiya, T. Shiba, *J. Catalysis*, 4, 116 (1965).

蒸気の吸着平衡定数 K_{H_2O} の値は水素の有無にかかわらず、ほぼ一定していた。

5 総 括

銅亜鉛系の触媒を用いた場合の 200°C 前後の低温での一酸化炭素転化反応について、ガス拡散の影響および初速度の各成分ガス分圧依存性などを検討したところ次のような結果を得た。

(1) ガス拡散の影響は反応温度が 200°C 以下、触媒粒径 24 ~ 48 mesh ではほとんど無視できる。

(2) 一酸化炭素および水蒸気の初期分圧が初速度におよぼす影響について、それぞれについて競争吸着の場合に見られるような極大値を持つことはない。

(3) 炭酸ガスは初期分圧の増加とともに反応を阻害し初速度を減少させるが、水素は低分圧側で反応促進効果が見られ、その後分圧の増加とともに反応を阻害する。

(4) 実験の結果は次の反応速度式により比較的矛盾なく整理できる。

$$r = k \cdot \frac{\sqrt{K_{CO} P_{CO}} \cdot K_{H_2O} P_{H_2O} - 1 / K_p \cdot \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \cdot K_{CO_2} P_{CO_2}}{(1 + \sqrt{K_{CO} P_{CO}} + K_{CO_2} P_{CO_2})(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$$

ただし、 r は反応速度、 k は速度定数、 K は吸着平衡定数、 K_p は反応の平衡定数、 P は分圧である。

(5) 上式の反応速度は吸着に関して次の内容を含んでいる。

a) すべてのガスの活性点への吸着は Langmuir の吸着式にしたがう。

b) 一酸化炭素と水蒸気は触媒上の別々の点に吸着する、いわゆる独立吸着である。

c) 一酸化炭素と炭酸ガス、水素と水蒸気は、それぞれ同じ点に競争的に吸着し合う。

d) 一酸化炭素および水素は一分子が二つの活性点を占める吸着である。

これらの内容は、定容吸着装置およびガスクロマトグラフ法による吸着実験の結果に矛盾しない。

最後に本実験を行なうにあたり、貴重な触媒を多量に提供下さいました日産ケメロン株式会社に対し深く感謝の意を表し、御礼申し上げます。また、実験中変わらぬ御助力を下さいました瀬川敏一氏に対し深く感謝いたします。

水素保有ニッケル触媒-有機水素受容体間の水素移行反応^{*1}

(昭和 44 年 7 月 10 日 受理)

清水 仁^{*2}・国信富士夫^{*2}・助野敏雄^{*3}・白崎高保^{*4}

触媒用ニッケルケイソウ土を水素還元し、得られる水素保有ニッケル触媒と有機水素受容体との水素移行反応を研究した。触媒の還元温度は 200~470°C の 4 水準、有機反応原料にはベンゼン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンの各水素受容体を用い、反応温度は 25°C とした。つぎの結果が得られた。触媒用ニッケルケイソウ土は水素中約 400°C で十分金属に還元される。それ以下の温度では還元不十分で NiO が残存し、それ以上の温度では Ni がシンタリングを起こしはじめる。この NiO の残存は X 線回折によっても確認定量される。NiO の残存は触媒活性の発揮を不十分にすだけでなく、副反応を促進することがある。無限時間後の反応達成量 (外挿値) は触媒の還元処理条件によって、また水素受容体 (反応原料) の種類によって相違する。後者は触媒表面の不均一性 (活性中心の存在) を示唆しよう。

1 緒 言

多くの接触反应用ニッケル触媒はその未ふ活触媒^{*5}を水素気流中で還元処理することによって仕上げられる。その時一般にニッケル表面には水素が化学吸着されて残存する。これはニッケル表面が水素化ニッケルを生成したことに相当する。このような触媒

を用いて表面の化学吸着水素のみにより適当な有機水素受容体を水素化することができる。これは水素保有ニッケル触媒から有機水素受容体へ水素移行反応を行なったとみられる。

本研究は市販のニッケル未ふ活触媒 (安定化ニッケル) を水素還元してふ活触媒^{*5}を作り、その表面化学吸着水素と有機水素受容体との液相^{*6} (常温) 水素移行反応を行なわせた。その反応進行状況がニッケル触媒の仕上げ還元条件によって、また有機水素受容体の種類によってどのように変化するかを研究した。

2 実験方法

2-1 反応器と操作

図 1 に示す密閉式試験管型の回分反応器にニッケル未ふ活触媒 10 g を入れ、精製 (脱酸素および脱水) した水素を流通しながらこれを定温流動浴中で加熱還元し触媒とした。この還元の際水素

^{*6} このような反応をゆっくりと進行させるためには、常温液相反応がよいことを別の研究⁷⁾ で認めた。

1) 清水 仁, 白崎高保, 助野敏雄, 越後谷悦郎, 森川 清, 触媒, 9, 第 21 回触媒討論会予稿集, 87 (1967)。

^{*1} この報文を「水素の供与体-受容体間の水素移行触媒反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

^{*2} Hitoshi SHIMIZU, Fujio KUNINOBU 日本化薬株式会社高崎研究所: 高崎市岩鼻町。

^{*3} Toshio SUKENO 小山工業高等専門学校: 小山市中久喜。

^{*4} Takayasu SHIRASAKI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

^{*5} たとえば還元操作を行なうとはじめてニッケル触媒として用いられるようになるケイソウ土担持酸化ニッケル (含金属ニッケル) 成形体のようなもので、しばしば触媒と俗称されることもあるが、正しくは触媒作用を十分に発揮できない中間製品、換言すれば未ふ活性状態の触媒を“未ふ活触媒”と呼ぶ。これに対して未ふ活触媒を還元などして活性化 (ふ活化) した触媒を“ふ活触媒”と呼ぶ。