還元増感がホールトラップにより引き起こされることを示唆している¹⁶⁾。

本研究で用いた立方体臭化銀粒子の表面感度と内部感度は、ほぼ同じであった。一方、既報で用いた比較の大きな八面体臭化銀粒子の場合には、内部感度は表面感度の約6倍であった。すでに示したように、表面感度に比べて内部感度が高い乳剤ほど、エレクトロントラップにより増感されやすい⁵⁾。この結果から、八面体粒子に比べて立方体粒子ではエレクトロントラップが増感に寄与しにくく、従って、ホール・トラップにより増感されやすい性質をもっていることが理解できる。

還元増感の機構の晶癖依存性は、内部感度と表面感度の相対的な大きさだけでなく、銀核のできやすさにも依存している可能性がある。4で示した結果は、荷電をもたないカブリ核をマイナス荷電をもつ現象主葉で現象する時に、プラス荷電をもつ色素が現象を著しく促進することを示している。そして、荷電をもたないカブリ核は、立方体粒子を塩化第一スズで熟成した時に形成されやすく、立方体粒子を銀熟成した場合、および八面体粒子を塩化

第一スズで熟成した場合には、ほとんど形成されていないことが示唆された。すなわち、立方体粒子はホールトラップにより増感されやすい性質をもっているのみならず、立方体粒子表面ではホールトラップとなりやすい荷電をもたない銀核がしやすいものと考えられる。

6 結 び

立方体臭化銀粒子の還元増感は、荷電をもたない銀核がホールトラップとして作用することにより引き起こされると考えられる。これは立方体臭化銀粒子が八面体臭化銀粒子に比べて、ホールトラップにより増感されやすい性質をもつことと、立方体臭化銀粒子の表面では、ホールトラップとなりやすい荷電をもたない銀核が形成されやすいことに依存しているものと思われる。

(日本写真学会講演, 1971年5月, 東京)

本研究に対し有益な討論をいただいた藤沢 信氏, 古関靖夫氏, 上田博造氏, 園田 実氏および大石恭史氏に感謝する。実験を手伝っていただいた山室俊正氏他多くの方々に感謝する。

16) E. Moisar, *Intern. Cong. Phot. Sci.*, Moscow, 1970.

溶 融 状 金 属 に よ る メ タ ノ ー ル 分 解^{*1}

(昭和46年3月29日受理)

斎 藤 保 夫・宮 本 明・荻 野 義 定^{*2}

メタノール分解反応に対する溶融状金属の触媒活性を検討するため、以下の溶融状金属を使って、実験的研究を行なった：Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Te。活性試験における実験条件は以下のとおりである。圧力 1 atm, 温度 450~750°C, メタノール供給速度 0.396 mol/hr (時に 0.255 mol/hr)。

実験結果によれば、Zn, Al, Ga, In および Tl が活性であり、他の金属は不活性であった。一般的にいて、低温では、メタノールのホルムアルデヒドへの（あるいは、時としてギ酸メチルへの）脱水素反応が優勢であるが、反応温度を高くすると、生成したホルムアルデヒドの（あるいはギ酸メチルの）一酸化炭素と水素への分解が増加する。活性のある金属のうち、Zn がもっとも高い活性を示し、In は優れたホルムアルデヒド生成の選択性を示した。

1 緒 論

1901年 Ipatiew¹⁾ は、亜鉛が溶融してからエタノールを脱水素する能力を保持していることを報告している。この研究は、今から考えると、亜鉛以外の溶融金属にも触媒作用が存在する可能性を示しているといえるが、その後あまり注目されなかったように見受けられる。下って1920年代に入ると、溶融状金属を触媒に使用の特許²⁻⁴⁾ が2~3提出されたが、溶融状金属の触媒としての効果はあまりはっきりしていない。Steacie ら⁵⁾ は溶融

状亜鉛にメタノール分解活性があることを報告している。しかし、この研究は、融点で活性が連続であるか不連続であるかを調べることを目的にしたものであって、生成物の分析もなされておらず、溶融状金属の触媒作用に焦点をしばった研究とはいえない。比較的最近になってから、Schwab⁶⁾ は合金触媒によるギ酸分解の研究の一環として、水銀を主体とする液体合金の触媒活性について検討した。この研究は触媒活性と液体合金の電子論的性質の相関性を探ろうとしたもので、種々興味ある結果が得られているが、溶融状金属触媒の実用性を問題にする立場からみると、研究の対象とした反応ならびに触媒が、やや特殊に過ぎるという憾みがある。

以上に述べたように、溶融状金属触媒に関する研究は皆無ではないが、積極的になされているとはいえない状況にある。しかし、ひるがえって、溶融状金属触媒が潜在的に保持していると考えられる諸性能を考慮すると、この分野の研究を系統的に続行することには、十分の意義が存在するように思われる。このように考え、

*1 この報文を「溶融状金属の触媒作用に関する研究(第1報)」とする。

*2 Yasuo SAITO, Akira MIYAMOTO, Yoshisada OGINO
東北大学工学部化学工学科：仙台市荒巻字青葉。

1) V. N. Ipatiew, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 34, 3579 (1901).

2) M. Melamid, U. S. P., 1602310, Oct. 5 (1926).

3) H. J. Jansen, B. P., 278235, Oct. 6 (1927).

4) H. J. Jansen, U. S. P., 1672459, June 5 (1928).

5) E. W. R. Steacie, E. M. Elkin, *Proc. Roy. Soc.*, A 142, 457 (1933).

6) M. G. Schwab, *Dechema Monographien*, 38, 205 (1960).

著者らは溶融状態金属の触媒作用に関する一連の研究を企てた。ここに報告する研究は上記一連の研究の端緒をなすものであって、メタノール分解反応に対する種々の溶融状態金属の触媒活性を測定した結果と、これに対する考察から成るものである。

2 実 験

2.1 触 媒

市販最高純度の亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、テルルを触媒^{*3}に用いた。

2.2 活性試験装置と操作法

活性試験には図1に示したような流通法装置を用いた。この装置は反応器の部分を除けば、固体触媒の活性試験にしばしば用いられるものと余り違いはない。反応器はパイレックスガラス製で、図1中に示したような構造をもち、溶融状態金属の入った反応器の底部に、原料メタノール蒸気が吹きこまれるようになっている。

図1 活性試験装置

①: 反応器, ②: マイクロフィーダー, ③: 予熱器, ④: 熱電対, ⑤: 冷却器, ⑥: 捕集器, ⑥': 捕集器, ⑦: 洗浄器, ⑧: ガス採取口, ⑨: 液膜流量計

活性試験に当たっては、まず所定の金属粒を一定量反応器に入れ、反応器を含む全装置内の空気をヘリウムで駆逐する。ついで反応器の温度を上げ、所定の温度に達した後ヘリウムを断ち、反応系内にメタノールを供給する。メタノールは $\sim 200^{\circ}\text{C}$ に予熱されてから反応器底部に導かれ、ここで気泡状になって溶融状態金属内に入り、金属の触媒作用を受けながら反応器内を上昇する。反応器から流出した未反応メタノールと凝縮性反応生成物は、捕集器6, 6' および洗浄器7によって、ガス状生成物から分離捕集される。ガス状生成物はその流速が液膜流量計9で測られた後、系外に駆逐される。ガス生成物の一部は、採取孔8で分析用に採取される。

ガス状生成物の分析にはガスクロマトグラフ法を用いたが、凝縮性生成物の分析には化学分析を採用した。すなわち、捕集器内の液と洗浄器内の水を採取混合し、これに水を加えて一定量とした後2分し、その一つをヨウ素法によるホルムアルデヒドの分析に、他方をケ

ン化法によるギ酸メチルの分析に供した。

なお、Zn-L, Al-L, Ga-L のように、難還元性の酸化物を含有しているおそれの強い触媒を使うときには、測定に先立ち、反応の最高温度近くで、2~3 時間メタノール分解を行なった。これは分解反応によって発生するガスで溶融状態金属がカク拌され、酸化物などの不純物が溶融金属上に浮上し、きれいな金属がメタノール蒸気と接触する機会が増すであろうと考えたからである。このような操作によって、最初には一定していなかった気泡の発生やその運動状況が安定なものとなることも期待できる。また、この間、現状では予期できないようなこと^{*4}が、実際には起きているということも否定はできない。

3 結果と考察

3.1 溶融状態亜鉛 (Zn-L) の活性

図2に示したように、Zn-L はかなり顕著なメタノール分解活性を示した。そして、図3に示したように、かなり長時間にわたり、安定した活性が得られることがわかった。液状生成物はギ酸メチルとホルムアルデヒドであり、ガス状生成物は水素と一酸化炭素が大部分で、二酸化炭素およびメタンはわずかであった。これらのことから、主要な反応は

図2 溶融状態亜鉛のメタノール分解活性

●: ホルムアルデヒドへの転化率, —△: ギ酸メチルへの転化率, —○: メタノールの全転化率
(触媒量 30g, メタノール供給速度 0.396 mol/hr)

図3 溶融状態亜鉛の活性の経時変化

○: 全転化率, —△: ホルムアルデヒドへの転化率, —●: ギ酸メチルへの転化率

*3 以下本論文では、例えば溶融状態亜鉛触媒を Zn-L と記すように、記号を使って触媒を表わすことにする。

*4 溶融状態金属への反応物や生成物の吸収、あるいは中間化合物の生成の可能性も含まれる。

であると判断した。図4からわかるように、500°C以下の低温かつ低転化率*6領域では、IとIIの脱水素反応が優勢であるが、500~600°CではIの割合が減少し、IIのホルムアルデヒド生成反応が支配的になる。そして、600°C近くから、IIIの分解反応が全反応中の主役を演ずるようになってくる。このような事情は、図5の生成ガス組成と反応温度の関係からも了解することができる。

上述したように、活性試験の結果によると、メタノールの脱水素反応がかなり顕著に起きており、適当な反応温度を選べば、比較的高い選択率*6でホルムアルデヒドを得ることができることがわかった。このような観測結果がZn-L触媒によるものであるかどうかを知るためには、若干検討すべきことが残っている。まず、純熱的な反応の影響をみる必要がある。予備実験の結果によると、同一反応条件下では、Zn-Lが存在しないときは、700°Cにおいて~3%程度しかメタノールの分解が起こらない。したがって、活性試験で認められた反応Iと反応IIは、熱的なものではないと

図4 溶融状亜鉛触媒による反応の選択率
—△—: 反応I, —○—: 反応II, —●—: 反応III
(触媒量 30 g, メタノール供給速度 0.396 mol/hr)

図5 溶融状亜鉛を触媒にしたときの生成ガス組成と温度の関係
—△—: 水素含有率, —●—: 酸化炭素含有率, —○—: H_2/CO
(触媒量 30 g, メタノール供給速度 0.396 mol/hr)

*5 または $1/2 \text{HCO}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$

*6 転化率(全転化率) = (全生成物中の炭素量の総和/メタノール供給量) × 100(%), 選択率 = (着目生成物への転化率/全転化率) × 100(%).

いえる。しかし、反応IIIはホルムアルデヒドの分解しやすさから推して、すべてが接触的なものとはいえないであろう。

次に亜鉛蒸気の触媒作用を考慮しなければならない。Kobozevら⁷⁾によると、亜鉛やカドミウムの蒸気は、メタノールを分解する力をもっているという。確かに亜鉛は本研究で採用した反応条件では、かなり高い蒸気圧^{*7}をもっているから、観測された活性がすべてZn-Lによるとは断定できない。しかし、後述するように、本研究の条件ではCd-Lを使ってもメタノールは分解されず、また、蒸気圧の著しく低いGa-L^{*8}やIn-Lなどが、かなり高い活性を示すことから考えると、亜鉛蒸気の影響は皆無とはいえないが、あまり大きいとはいえないように思われる。

亜鉛蒸気の影響に関連して、蒸発した亜鉛が反応器壁の比較的低温の部分に付着し、そこで固体として触媒作用をすることも考えねばならない。もちろん、反応の初期からかなり顕著な活性が認められているから、蒸着した亜鉛の影響は大きいものではないであろう。しかし、反応時間が長くなると、わずかながらギ酸メチルの生成割合が増し、ホルムアルデヒドの割合が減少する傾向があった。これはあるいは、蒸着した亜鉛が多くなると、この表面で $2 \text{HCHO} \longrightarrow \text{HCO}_2\text{CH}_3$ なる反応が起こるようになるためかも知れない。低温部では平衡上⁸⁾ギ酸メチル生成が有利であるからである。

最後に触媒Zn-L中の酸化亜鉛の影響を考える必要が残っている。酸化亜鉛はメタノール分解反応のよい触媒であることはよく知られており、さらに、如何に純度の高い金属を使うとしても、その表面部分は酸化物被膜で覆われていると考えねばならぬからである。このような事情を考慮し、本研究では、Zn-Lを用いたときの反応の特徴と、酸化亜鉛を触媒に用いたときのそれとを比較した。すなわち、同一の反応温度、同一のメタノール供給速度、かつほぼ同一の全転化率における両触媒の選択性を比較した。表1はこの比較結果である。これらからわかるように、Zn-L触媒では、ホルムアルデヒドへの転化率と選択率が、酸化亜鉛触媒の2倍以上になっており、生成ガス中の水素含有率も大きい。したがって、Zn-Lの活性は酸化亜鉛のそれとは、かなり違ったものであり、Zn-L触媒について観測された結果が、すべて酸化亜鉛によるものであるとはいえない。ただし、現段階では、酸化亜鉛の影響が皆無であるとも断定できない。

Didenkoら⁹⁾によると、亜鉛はメタノールと反応して、次のよ

表1 メタノール分解反応に対する溶融状亜鉛と酸化亜鉛の触媒能の比較^{a)}

	ZnO	Zn-L
メタノール全転化率(%)	25~27	~27
ホルムアルデヒドへの転化率(%)	10	22
ホルムアルデヒドへの選択率(%)	30	70
生成ガス中の H_2/CO (モル比)	3	5.4

a) 反応温度 600°C, メタノール供給速度 0.396 mol/hr, ZnO 7g.

7) N. I. Kobozev, M. N. Danchevskaya, *Zhur. Fiz. Khim.*, **34**, 1728 (1960).

*7 500°C で 1.37 mmHg, 600°C で 11.2 mmHg (日本化学会編, “化学便覧”, 丸善 (1958) p. 507 に掲載されている数値表を使って求めた)。

*8 たとえば、ガリウムの蒸気圧は 1349°C で 1 mmHg である (日本化学会編, “化学便覧”, 丸善 (1958) p. 508)。

8) W. Kotowski, *Chem. Techn.*, **19**, 418 (1967).

9) I. E. Adadurov, P. D. Didenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2718 (1935).

うな反応式にしたがい、酸化亜鉛を生成するとされている。しかし、本研究の結果によれば、生成物中のメタン含有率が多い場合でも 4% 以下であり、使用後触媒の X 線回折でも、特に顕著な酸化亜鉛含有度を示すような結果は認められなかった。したがって、本研究の条件では、Didenko らのいっているようなことは、もし生起しているとしても軽微なものであって、活性試験結果を左右するほど重要な役割りを演じているとは思われない。

3.2 溶融状アルミニウム (Al-L) の活性

アルミニウムは融点がやや高い (660°C) ので、反応温度も必然的に高いが、Al-L 触媒では、図 6 のような活性試験結果が得られた。ギ酸メチル生成反応 I は、ほとんど起きていないといえるほど軽微で、ホルムアルデヒド生成反応 II と、分解反応 III が主要なものであることは、図 6 および図 7 から判断できる。殊に分解反応 III は顕著であって、反応温度の上昇はガス状生成物への転化割合を急増させる。図 8 のガス状生成物組成からも、上述の事情を了解することができるが、この図でやや変わっている点は、低

図 6 溶融状アルミニウムのメタノール分解活性

—○—: 全転化率, —△—: ホルムアルデヒドへの転化率, —●—: ギ酸メチルへの転化率 (触媒量 30 g, メタノール供給速度 0.396 mol/hr)

図 7 溶融状アルミニウム触媒による反応の選択率

—●—: 反応 I, —○—: 反応 II, —△—: 反応 III (触媒量 30 g, メタノール供給速度 0.396 mol/hr)

図 8 溶融状アルミニウムを触媒にしたときの生成ガス組成と温度の関係

—○—: 水素含有率, —□—: 一酸化炭素含有率, —△—: メタン含有率, —●—: H_2/CO (触媒量 30 g, メタノール供給速度 0.396 mol/hr)

温でメタン含有率が高いことである。これは融点近くで Al-L が流動性を減じ、メタノール蒸気の通路が半固定化し、触媒表面が酸化されたためかも知れない。メタノール、あるいはメタノール中の痕跡の水によって、Al-L が酸化され、反応の起こる部分、すなわち半固定化した部分に、難還元性のアルミニウム酸化物が蓄積されてくる可能性も皆無とはいえないからである。もちろん、反応温度が高く、Al-L が流動しやすい状況下では、酸化物が生成しても触媒上に浮上し、反応物と接触する機会が減るであろうから、酸化物の影響は少ないであろう。事実、図 8 からわかるように、反応温度が高くなると、メタン含有率は急激に減少している。一方、Kuss ら¹⁰⁾によれば、固体アルミニウム^{*9}を触媒にしてメタノールを分解すると、メタンが多量に生成するというから、比較的低温での Al-L の特性によって、メタン生成が顕著に行なわれたという可能性も残っている。

3.3 溶融状ガリウム (Ga-L) の活性

Ga-L を用いたときの活性試験結果を図 9 に示す。これからわかるように、600~700°C において、メタノールの分解はかなり顕著である。そして図 10 から、ギ酸メチル生成反応 I はあまり主要なものではなく、ホルムアルデヒド生成反応 II が、かなり広い温度領域にわたり優勢であることがわかる。分解反応 III は温度上昇と共に激しさを増しているが、~690°C にならないと、反応 II を凌駕するにいたらない。

Ga-L の場合には、ガリウムの蒸気圧が低いので、ガリウム蒸気の触媒作用を問題にすべき根拠は見当たらない。しかし、酸化ガリウムは難還元性である上に、メタノール分解活性をもっているため、その影響が皆無であるとは断言しがたい。ただ、X 線的には、使用後触媒中に酸化物を検出できなかった。

3.4 溶融状インジウム (In-L) の活性

図 12 は In-L を用いたときの活性試験結果である。かなり顕

10) E. Kuss, *Angew. Chem.*, 49, 483 (1936).

*9 この場合にも、表面に酸化物被膜が形成されていないという保障はない。予備実験の結果によると、アルミナ 2 g は Al-L と 700°C ではほぼ等しい転化率を与えるが、生成ガス中のメタン含有率は 14.5% で、Al-L のときの 2 倍以上であった。

図 9 溶融状ガリウムのメタノール分解活性

—○—：全転化率，—●—：ホルムアルデヒドへの転化率，—△—：ギ酸メチルへの転化率（触媒量 25 g，メタノール供給速度 0.396 mol/hr）

図 12 溶融状インジウムのメタノール分解活性

—○—：全転化率，—●—：ホルムアルデヒドへの転化率，—△—：ギ酸メチルへの転化率（触媒量 31 g，メタノール供給速度 0.255 mol/hr）

図 10 溶融状ガリウム触媒による反応の選択率

—●—：反応 I，—○—：反応 II，—△—：反応 III（触媒量 25 g，メタノール供給速度 0.396 mol/hr）

図 13 溶融状インジウム触媒による反応の選択率

—●—：反応 I，—○—：反応 II，—△—：反応 III（触媒量 31 g，メタノール供給速度 0.255 mol/hr）

図 11 溶融状ガリウムを触媒にしたときの生成ガス組成

—○—：水素含有率，—●—：一酸化炭素含有率，—△—： H_2/CO （触媒量 25 g，メタノール供給速度 0.396 mol/hr）

著にメタノールが分解されていることがわかる。さらに興味あることは、図 13 からわかるように、ホルムアルデヒド生成反応 II の選択率が、 $\sim 690^\circ\text{C}$ でも約 75% であって、測定を行なった全温度領域で反応 II が優勢であることである。図 14 のガス生成物組成も、水素含有率が高いことを示しており、上述の事情を裏付けている。

In-L の場合、金属蒸気の影響は蒸気圧が低いから余り問題に

図 14 溶融状インジウムを触媒にしたときの生成ガス組成

—○—：水素含有率，—●—：一酸化炭素含有率，—△—： H_2/CO （触媒量 31 g，メタノール供給速度 0.255 mol/hr）

ならない。また、酸化物は反応条件で容易に還元されることが確認されるので、この点の懸念もない。したがって、反応 III に対する熱分解の寄与を除けば、観測された結果が、溶融状インジウムの触媒作用に起因するものと考えてもほぼ間違いのないであろう。

3.5 溶融状タリウム (Tl-L) の活性

Tl-L を使用したときの活性試験結果を図 15 に示す。メタノールの分解は 600°C 以上でかなり顕著である。そして図 16 に示したように、ホルムアルデヒド生成反応Ⅱの選択率がかなり高い。この図の選択率と温度の関係は、全般的にみて In-L の場合 (図 13) とよく似ているが、分解反応Ⅲとギ酸メチル生成反応Ⅰの選択率が、やや高い値を示す点が違っている。

Tl-L の場合にも、酸化物は容易に還元されるから、観測された結果のうち、脱水素反応ⅠおよびⅡについては、Tl-L の触媒作用によると考えても間違いでないであろう。

図 15 溶融状タリウムのメタノール分解活性

—○—: 全転化率, —●—: ホルムアルデヒドへの転化率, —△—: ギ酸メチルへの転化率 (触媒量 38.5 g, メタノール供給速度 0.255 mol/hr)

図 16 溶融状タリウム触媒による反応の選択率

—●—: 反応Ⅰ, —○—: 反応Ⅱ, —△—: 反応Ⅲ (触媒量 38.5 g, メタノール供給速度 0.255 mol/hr)

3.6 その他の溶融状金属の活性

本研究では、上記した溶融状金属のほかに、Cd-L, Hg-L, Sn-L, Pb-L, Sb-L, Bi-L および Te-L をも使用してメタノール分解反応を行なった。その結果によれば、これらの溶融状金属は本実験の条件下では不活性であった。ここに本実験の条件下では、無触媒でも 700°C で約 3% のメタノールが熱分解されることを考慮し、メタノール供給速度 0.396 mol/hr, 触媒量 ~30 g, 反応温度 700°C で、転化率が 3% 以下のとき、その触媒を不活性なものとし*10。

3.7 全般的考察

以上述べてきたように、試験した 12 種のうちで、5 種の溶融状金属、すなわち Zn-L, Al-L, Ga-L, In-L および Tl-L が、メタノール分解反応に対して活性を示した。そしてそれぞれの場合、程度の違いはあるが、ギ酸メチル生成反応Ⅰ、ホルムアルデヒド生成反応Ⅱ、およびホルムアルデヒドの分解反応 (ないしはギ酸メチルの CO と H₂ への分解反応) Ⅲ が起きていることが判明した。

いま、上記の活性溶融状金属の触媒作用を比較しようとすれば、各溶融状金属が反応Ⅰ、Ⅱ、Ⅲのそれぞれの速度をどれだけ高めているかを知る必要がある。このようなことは、活性試験結果が反応動力学的に解析されて始めて可能になる。しかし、溶融状金属触媒の研究はまだ端緒についたばかりであり、いかなる形式の反応器を使い、どのような解析方法を使えば、溶融状金属内の複雑な気泡の運動の影響と分離して、反応速度を論じうるかという

表 2 種々の金属の原子間距離とメタノール分解活性

金 属	原子間距離(Å)	活性の有無と文献
Ni	2.48	活 性
Co	2.50	
Fe	2.52	
Cu	2.56	
Ru	2.66	
Zn	2.72	
Pt	2.76	
Ga	2.76	
Al	2.86	
Ag	2.88	
Cd	2.96	不活性
Sn	3.06	
Hg	3.08	
Sb	3.20	
In	3.22	活 性
Tl	3.42	
Pb	3.50	不活性
Bi	3.52	

- a) G. C. Bond, "Catalysis by Metals", p. 411, Academic Press, New York, 1962.
 b) E. Miyazaki, I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2012 (1967).
 c) D. F. Quinn, D. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 5248 (1965).
 d) P. W. Darby, C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 832 (1957).
 e) E. Kuss, *Angew. Chem.*, 49, 483 (1936).
 f) D. W. McKee, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2200 (1968).
 g) E. W. R. Steacie, E. M. Elkin, *Proc. Roy. Soc.*, A 142, 457 (1933).

表 3 種々の金属の酸化物生成熱^{a)}と溶融状態での活性の有無

金 属	酸化物生成熱 ΔH_f (kcal/g-atom oxygen)	活性の有無
Al	133	活 性
Ga	97	
Zn	83	
In	74	
Cd	61	不活性
Sb	—	
Sn	68	
Pb	52	
Tl	44 ^{b)}	活 性
Bi	46	不活性
Hg	22	

- a) G. C. A. Schuit, L. L. Reijen, W. M. H. Sachtler, *Actes Congr. Intern. Catal.*, 2nd, Paris 1960, 1, 893 (1961).
 b) R. C. Weast ed., "Handbook of Chemistry and Physics 50th ed.", D. 49-50, The Chemical Rubber Co., Ohio, 1970.

*10 Hg-L の場合には、水銀の標準沸点までの反応温度で、メタノールの転化率が 3% 以下であることから、これを不活性とした。

問題は、残念ながらまだ解決されていない。さらに前述したように、場合によっては金属蒸気の影響、酸化物の影響、器壁部に蒸着した金属膜の影響、および熱分解反応の影響なども無視できない。したがって、解析を行なう前にこれらの影響についても十分な知識を集積しておかねばならない。そしてこのようなことが十分になされていない現状では、上記5種類の溶融状金属の触媒活性を厳密に比較することはできない。

以上のような事情を考慮し、本論文では実験事実の記述に中心を置いた。しかし、一応の知見を得るため、本考察では各種金属の原子間距離^{*11}とメタノール分解活性の相関性、および酸化物生成とメタノール分解活性の相関性を調べてみた。その結果が表

2と表3である。これらの表からわかるように、上記諸量とメタノール分解活性の間には、厳密な相関性を認め難い。しかし、全く無関係ともいい難い。このような結果からも、現段階では実験事実の集積が先決であって、詳しい解釈などは将来にまたねばならないことがわかる。

(日本化学会第23年会講演)

*11 金属の融解にさいしては2~3%の原子間距離の変化しか起こらないとされている(R. M. Waghorne, V. G. Rivlin, G. I. Williams, *Adv. Phys.*, 16, 215 (1967)). したがって、ここでは固体金属の原子間距離を用いた。

金属溶射法によるサンドイッチ型ラネーニッケル触媒の製法とその触媒活性^{*1,*2}

(昭和46年4月12日受理)

中 林 一 朗^{*3}

ニッケルの薄板の両面にアルミニウム金属を空気中で溶射し、サンドイッチ状にした試料を加熱し、両金属の接合境界に合金層をつくり、これを20%水酸化ナトリウム水溶液で展開してラネーニッケル触媒を調製し、常温~600°Cの間で焼鈍法によって触媒活性点の性質を調べた。また金属反射顕微鏡で表面組織を観察し、あわせてニッケル-アルミニウム合金の組成およびラネーニッケル触媒の表面構造をX線回折で解析した。

ニッケル-アルミニウム合金は約600°Cより生成しはじめ、金属間化合物として NiAl_3 と Ni_2Al_3 の2種が見い出されるが、 NiAl は存在しない。

アセトンの水素化活性は合金生成温度700°Cで最大活性を示し、焼鈍による水素化活性の変化は200°Cで起こり始め、300°Cで急激に低下する。またX線回折図からラネーニッケル触媒の回折ピークはブロードであり、ニッケルの結晶格子は乱れていることを示している。焼鈍によってニッケルの回折ピークは鋭くなり、格子の乱れは減少する。

これらの結果、水素化活性の減少がニッケルの格子欠陥の消失する温度領域で起こっていることから、格子欠陥が触媒の活性中心と関係があると考えられる。

1 緒 言

ラネー型触媒は水素化、脱水素化反応等の触媒として、粉末状のままで良く使用されているが、流通法等でもちいる目的で、現在までにこの触媒の粒状化が種々試みられている。たとえば、ラネー型触媒を粗粒のまま¹⁾、また担体²⁾や結合剤³⁾によって粒状化する方法等が考えられている。

最近、安村等⁴⁾はニッケル、アルミニウム板をサンドイッチ状にした板状型触媒について触媒活性等種々の実験を試みている。

著者等も真空蒸着法^{5,6)}により、サンドイッチ型ラネーニッケルを作成し、主に触媒の表面構造、表面組織について検討を行なった。

本報告ではこのサンドイッチ型ラネーニッケルの作成方法を機械的に圧着するのではなく、ニッケル金属板にアルミニウム金属を溶射し、空気中で熱処理し、水酸化ナトリウム水溶液で展開し、形状も自由な触媒を得たので、これらの触媒活性、結晶構造についての実験結果を報告する。

2 触媒の調製と実験方法

2.1 触媒の調製

99.9%のニッケル金属板(厚み0.2mm)の表面に金属溶射機(メタリコン)で99%のアルミニウム線(直径1mm)を厚み約0.5mm位まで溶射した。

このようにして得た試料を20×30mm位の大きさに切断し、空気中で300~1000°Cの温度範囲で2時間熱処理を行ない、ニッケルとアルミニウムとの合金を生成させた。

また圧延の効果についてしらべるため、それぞれの試料について、所定の温度で1時間熱処理し、一度電気炉から取り出して、圧延機にかけ再び熱処理を1時間行ない、合金を生成させた。

上記のニッケル-アルミニウム試料を20%水酸化ナトリウム水溶液(液温50°C)中で展開し、サンドイッチ型のラネーニッケル触媒を得た。

2.2 解析方法および装置

前記のように調製した合金試料、およびサンドイッチ型ラネー

*1 この報文を「サンドイッチ型ラネーニッケル触媒の研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、中林一郎、増田精造、安村三郎、日化、90、1073(1969)。

*3 Ichiro NAKABAYASHI 徳島大学工学部化学工学教室：徳島市南常三島町。

1) 太田、佐藤、工化、56、153(1953)。

2) 山中、高木、田矢、理化学研究所報告、37、279(1961)。

3) 中林、工化、73、2391(1970)。

4) J. Yasumura, T. Yoshino, S. Abe, *Ind. Eng. Chem.*,

5) 中林、増田、安村、日化、90、344(1969)。

6) 中林、増田、安村、日化、90、1073(1969)。