(日本化学会誌, 1973, p. 852~853)

反応中における白金に対する一酸化炭素および酸素の適応係数

(1972 年 10 月 23 日 受 理)

橋 本 昭 夫*

1 緒 言

固体表面と気体分子との間のエネルギー移行については、不均一触媒反応の機構の研究と関連して多くの報告がなされている¹⁾。しかし、これらはすべて反応が起こらないような条件下において適応係数を測定したものであり、反応が進行している表面に対する適応係数を測定した報告は見あたらない。固体触媒の表面で起こる反応の機構を論ずるためには、実際に反応が進行している触媒表面に対する適応係数を知ることがのぞましい。

白金表面において一酸化炭素の酸化反応が進行している場合の白金-反応気体間のエネルギー移行を調べる研究の一環として、既報²⁾においては白金に対する一酸化炭素、酸素および二酸化炭素の高温にいたるまでの適応係数について報告した。また、この反応の進行が認められないような低温の白金表面上記3種の気体の混合物が接触している場合、成分気体それぞれの適応係数はこれらが単独で白金と接触している場合に示す適応係数に等しいことがわかった³⁾。

本報においてはその表面で一酸化炭素の酸化反応が進行している温度領域で、周囲気体による白金リボンの熱損失を測定し、反応進行中においても成分気体それぞれの適応係数はそれらが単独で白金と接触している場合に示す適応係数に等しいことを見いだした。

2 実験および結果

実験装置および試料は既報²⁾に記したものと同一である。

白金リボンからの周囲気体による熱損失⁴⁾の測定はつぎのようにして行なった。試料気体をガスだめからガスリークを通し、反応管を経て排気することにより、管内に定常流をつくる。この中で白金リボンを所定の温度に加熱するに要する電流を測り、既報²⁾に記した方法で熱損失を求めた。反応管内の圧力はガスだめの圧力を変えることにより調節し、その値は McLeod 圧力計で測った。反応速度が変化しても一酸化炭素と酸素との比が変わらないようにするため、本報では試料気体として化学量論比の組成

をもつ混合気体を用いた。

白金リボンの温度 291°C および 358°C で得られた結果を図 1 に示す。縦軸は熱損失、横軸は全圧である。図中○印は実測値である。また破線は計算値⁵⁾を示す。

Fig. 1 Plots of heat loss as a function of pressure

Ribbon temperature (°C) —

(a) : 291, (b, b') : 358

Wall temperature : 27°C

Dashed curve denotes the calculated heat loss for the stoichiometric mixture of CO and O₂.

Fig. 2 Typical runs of CO oxidation for the stoichiometric mixture of CO and O₂

Ribbon temperature (°C) —

(a) : 291, (b) : 323, (c) : 354

* 京都工芸繊維大学工学部化学教室、京都市左京区松ヶ崎御所海道町；現在 岐阜大学教育学部、岐阜市長良

1) K. Schäfer, *Z. Electrochem.*, 56, 398 (1952); K. Schäfer, H. Gerstacker, *ibid.*, 60, 874 (1956); L. Meyer, R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, 28, 617 (1958); 三谷一雄, 原納淑郎, 日化, 82, 814 (1961).

2) 橋本昭夫, 日化, 1972, 1358.

3) 橋本昭夫, 日化, 投稿中.

4) 気体中および真空中で白金リボンを所定温度に加熱するに要する電力の差であり、既報²⁾(2)式の W で表わされる。以後これを単に熱損失という。

5) 反応気体中におけるそれぞれの分圧に相当する一酸化炭素および酸素がそれぞれ単独で白金リボンに接触している場合の移行エネルギーの合計である。

白金リボンの温度 291°C の場合には、実測値と計算値とがよく一致している。また 358°C の場合、実測値はいずれも計算値よりも小さいが、熱損失は全圧と直線関係にあり、その傾きは計算値曲線の傾きとよく一致している。

反応速度の測定は静置法で行なった。白金リボンを所定の温度に加熱し、反応管内の圧力変化を Pirani 圧力計で追跡した。その結果を図 2 に示す。横軸は時間、縦軸は圧力である。この場合、生成する二酸化炭素は液体窒素で冷却したトラップで除いた。また試料としては、熱損失測定の場合と同様、化学量論比の混合気体を用いた。図 2 で明らかなように白金リボンの温度 291～354°C において反応は混合気体の圧力に関して 0 次である。

3 考 察

本報の実験条件においては反応は全圧について 0 次であるか

ら、反応温度が一定であれば反応気体の圧力が増加しても毎秒発生する反応熱および二酸化炭素の量は一定である。したがって反応気体の圧力の増加に基づく白金リボンの熱損失の増加分は、反応気体へ移行するエネルギーの増加分に相当すると考えられる。図 1 において明らかなように実測値曲線と計算値曲線の傾きが一致していることから、反応進行中白金リボンから一酸化炭素と酸素との混合気体に移行するエネルギーは、これらがそれぞれ単独で白金表面に接触しているとき、表面から奪うエネルギーの和に等しいことがわかる。この結果から、反応進行中においても気体分子の適応係数はそれらが単独で白金表面に接触している場合の適応係数に等しいと考えられる。

本研究を行なうにあたり、終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜わった京都大学名誉教授佐々木申二先生、京都大学小寺 熊三郎教授、京都工芸繊維大学浜村卓也教授に厚く御礼申し上げます。

The Accommodation Coefficients of Carbon Monoxide and Oxygen on Platinum during the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide

Akio HASHIMOTO

Faculty of Education, Gifu University; Nagara, Gifu-shi, Japan

For the purpose of studying the energy transfer between reacting gas molecules and a solid surface when the catalytic reaction takes place on the surface, the heat loss from the platinum ribbon was measured in the stoichiometric mixture of CO and O₂ under pressures in the range of $1\sim4\times10^{-2}$ Torr. and at ribbon temperatures of 291 and 358°C. It was found that the accommodation coefficients of both CO and O₂ stayed equal to those observed separately in each gases through the heterogeneous catalytic oxidation of CO.

(日本化学会誌, 1973, p. 853~855)

酸化スズ-酸化ビスマス触媒によるプロピレン誘導体の酸化反応

(1972 年 8 月 4 日 受 理)

宇田 泰三・江頭 誠・清山 哲郎*

1 緒 言

典型的なアリル型酸化触媒である酸化ビスマス-酸化モリブデン系触媒は、オレフィンの接触部分酸化に対し有効であり、プロピレンからはアクロレインやアクリロニトリルが、*n*-ブテンからはブタジエンが、またブタジエンからはフランが収率よく生成する¹⁾。Adams²⁾はこの触媒上で塩化アリルやアリルアルコールを反応させて、プロピレンの場合よりも容易にアクロレインを、また、メシチルオキシドやクロトンアルデヒドから容易にフランを得ている。一方、酸化ビスマス-五酸化リン系³⁾、酸化スズ-酸化

ビスマス系⁴⁾、塩基性酸化スズ⁵⁾のようなアリル型酸化触媒は、プロピレンの酸化的脱水素によりベンゼン生成に対し有効である。そこで、このような触媒上でプロピレン置換体を反応させた場合、期待されるように芳香族化反応が起こり得るかどうか、または、どのような化合物についてこれが起こるのかの興味から本実験を行なった。

2 実験方法

触媒は酸化ビスマス-酸化スズ系を用いた。これは市販の酸化ビスマス(Ⅲ)と酸化スズ(Ⅳ)から混練法により調製し、600°C、5時間焼成して得た。反応は通常の固定床流通式反応装置を用い、反応物と空気の混合ガスを反応温度 430~580°C、接触時間

* 九州大学工学部応用化学教室、福岡市東区箱崎

1) C. R. Adams, H. H. Voge, *Advan. Catal.*, 17, 151(1967).

2) C. R. Adams, *J. Catal.*, 10, 335(1968).

3) T. Sakamoto, M. Egashira, T. Seiyama, *ibid.*, 16, 407(1970).

4) 大段恭二, 小川 徹, 梅村純郎, 山田慶照, *工化*, 73, 842(1970).

5) 宇田泰三, 江頭 誠, 清山哲郎, *日化*, 1972, 16.