一酸化炭素の水素化反応における 選択性制御

荒 井 弘 通*

Product Control in the Hydrogenation of Carbon Monoxide.

Hiromichi ARAI *

A broad range of hydrocarbons and oxygenated products can be synthesized catalytically from CO and H₂. In this brief review it is discussed how catalyst composition governs the distribution of products formed. As the mechanisms are very important for the design of catalytic reaction, the mechanistic hypotheses developed since 1978 are presented here with reference to discussions of organometallic chemistry, particularly non-dissociation and dissociation of carbon monoxide on adsorption, dihydrogen activation, and bond formation of carbon-carbon, carbon-hydrogen and oxygen-hydrogen.

1. はじめに

C₁ 化学における選択性制御の研究が盛んに行われ、多くの制御方法に関する知見が蓄積されつつある¹⁾。目

Fig. 1 Hydrocarbon distributions for commercial iron catalysts.

* 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 ()

* Graduate School of Engineering Sciences, Department of Materials Science and Technology, Kyushu University ()

標生成物は化学原料から燃料に到るまで数多くある。生成物の分子構造の観点から、C-O を切断して水素化したアルキル基と C-O を切断しない水酸基の両方を含む含酸素化合物の合成は非常に難しい²⁻⁴⁾。1920 年代に開発された Fischer-Tropsch 法は原料として一酸化炭素と水素からなる合成ガスを使用し、触媒として鉄系の固体触媒を用いた。この生成物分布は図 1 に示すように Schulz-Flory 則に従い、炭素数と W_n/n (ただし W_n : 炭素数 n の重量分率) もしくは連鎖成長度と選択性 (図 2) は互いに依存する⁵⁻⁷⁾。たとえば C₂ は 30 % 以上合

Fig. 2 Plots of various selectivities (percent carbon atom basis). The highest C number was arbitrarily taken to be 120.

成できない。一方、メタン⁸⁾とメタノール合成⁹⁾では高選択性の合成法がすでに確立されており、現在多くの研究者によりオレフィン、ガソリン成分またはジゼル油成分の高選択性合成法の開発が精力的に進められている⁹⁾。すなわち Schulz-Flory 則に従わない合成法である。生成物からみた選択性制御の視点は、表1に示すように生成物因子、触媒因子、反応条件因子の3つに大別される。

炭化水素合成では、燃料製造として SNG ($C_1 \sim C_4$)、ガソリン ($C_5 \sim C_{11}$)、ジゼル油 ($C_9 \sim C_{25}$) などがあり、

Table 1 Factors of product control of carbon monoxide hydrogenation.

I. Product Factor

1. Hydrocarbon
 - a. Polymerization...chain growth, Schulz-Flory distribution rule
 - b. Double bond (olefin) and its position
 - c. Cyclization and aromatization
 - d. Branching (n/iso ratio)
 - e. Removal of oxygen (CO_2 or H_2O)...disproportionation ($2 CO \rightarrow CO_2 + C$), hydrogen activity (H_2O formation)
2. Oxygenated compounds
 - a. Methanol
 - b. C_2 -oxygenated compounds (glycol, ethanol, acetic acid, etc.)

II. Catalyst Factor

1. Metal...group VIII metals and other metals
2. Alloy...ensemble effect, ligand effect
3. Additive...alkali metal, alkaline earth metal, halogen, phosphorus
4. Support
 - a. Chemical factor...surface property (acid-base), immobilization (SMSI effect)
 - b. Physical factor...surface area, pore size, bulk property
5. Particle size of supported metal
6. Poisoning...coke formation, sulfur deposit
7. Sintering

III. Reaction Factor

1. Temperature
2. Pressure
3. CO/H_2 ratio
4. Space velocity
5. Reactor...fixed-bed, fluidized-bed
6. Additive effect (methanol, ethylene, etc.)

化学原料としてエチレン、プロピレン、ブテン類などの低級オレフィンがある。Schulz-Flory 則に従わない新しい触媒開発が試みられている。 C_2 以上の含酸素化合物の一酸化炭素と水素からの直接合成は、Rh系の触媒^{3, 10-13)}、複合酸化物系の触媒⁴⁾があり、反応条件の穏和化、目標生成物の収率向上、触媒の再生などに大変苦勞している。

C_1 化学の新しいプロセスとして、表2、3に示すように、次のように整理できる。

(1) 従来の合成ガスからの直接方法

(2) 合成ガスから合成されるメタノールからの合成 (ex. メタノールからガソリン合成) もしくは合成ガス+メタノール系からの合成 (ex. ホモロゲーションによるエタノール合成) などの間接方法

(3) 第3物質+合成ガスもしくは第3物質+メタノール系からの合成による間接方法

高価な触媒を用いて苛酷な反応条件で目標物質を直接合成ガスから入手するプロセスが、必ずしも好ましいと

Table 2 Fuels and chemicals derived from synthesis gas and methanol

Feedstock	Fuels	Chemicals
$CO+H_2$	Gasoline, SNG, Diesel fuel, Fuel oil, Alcohol fuels	Ethylene glycol, Acetic acid, Ethanol, Dimethyl ether, Polyethylene
CH_3OH	Gasoline	Lower olefins, BTX, Methyl formate, Formaldehyde
$CO+H_2+CH_3OH$	Alcohol fuels	Acetic acid, Ethanol, Acetaldehyde, Acetic anhydride, Methyl acetate, Ethyl acetate, Ethylene glycol

Table 3 Additives effect on reactions $CO+H_2$ or CH_3OH .

Additives	Chemicals
Alcohols	Carboxylic acids, Higher alcohols
Olefins	Alcohols, Aldehydes, Ketones, Carboxylic acids
Ammonia	Nitriles, Amines, Isocyanates, Urethanes
Aromatics	Styrene

Fig. 3 Product distribution for fixed reaction conditions (6 atm, 3:1 H_2 :CO, 300 °C) as a function of added ethylene.

は限らない。また、直接方法でも微量の第3物質を入れることにより、同一反応条件下で生成物分布に大きなシフトが見出されている(図3)^{14,15)}。

2. 炭化水素合成における選択性制御

目標生成物が決まったら、選択性を変える因子として触媒と反応条件がある。直接合成による炭化水素合成は、ここ数年表1のI-1に示すように各因子がかなり明確になってきた。さらに1978年ごろから一酸化炭素の活性化、中間体の構造、連鎖成長機構について激しい論争が展開され、有機金属化学者より提案されていた中間体およびCO挿入反応による重合機構の説に大きな疑問が投げかけられ¹⁶⁾、JoynerらによるCO解離説¹⁷⁾およびPettitらによる CH_2 連鎖成長機構によりFischer-Tropsch反応の機構が解明されつつある^{18,19)}。選択性の良い触媒開発には反応機構の理解が非常に重要なので、最近提案された反応機構について後に詳しく触れたい。

Schulz-Flory則に従うFischer-Tropsch合成は生成物分布が広い範囲にわたるため不経済なので、単一生成物の高選択的合成法として次のような方法が現在考えられている^{5,20)}。

(1) 細孔径で連鎖成長を制御

Co-A, Co-Y, Ru-Y触媒は C_8 以上の生成物が極めて少ない²¹⁻²⁴⁾。

Table 4 Product distribution of carbon monoxide hydrogenation by Fe-Mn-ZnO-K₂O catalyst.

Product	wt %	Product	wt %
CH ₄	9.6	C ₄ H ₈	17.4
C ₂ H ₄	31.3	C ₂ -C ₄ paraffins	15.7
C ₃ H ₆	22.2	C ₅ + hydrocarbons	3.8

Catalyst: 100 Fe:100 Mn:10 ZnO:4 K₂O

Temperature: 320 °C

Pressure: 10 atm

CO/H₂ ratio: 1.0

Space velocity: 500 h⁻¹

Conversion: 86 %

(2) Schulz-Flory 重合を途中で遮断するために第2の触媒活性点を導入(2元機能触媒)

a. COの水素化触媒+固体酸触媒(低級炭化水素)²⁵⁾

b. メタノール合成触媒+H-ZSM-5触媒(C_{10} 以下の炭化水素)²⁵⁾

(3) Fischer-Tropsch 触媒の修飾

Fe-Mn-ZnO-K₂O触媒はメタン生成を抑えしかも低重合(表4)²⁷⁾

(4) Fischer-Tropsch 重合プロセスによって選択性を限定されない触媒の開発

a. Rh-クラスター系触媒によるエチレンジリコールの合成

b. メタノール経由による方法(ZSM-5)²⁸⁾

メタノールを経由する方法で低級オレフィンの収率を増すには、i) SVを大きくし、ii) 表面酸性を弱くし²⁹⁾、iii) 大きなイオンを交換してpore sizeを小さくし、iv) リン化合物もしくは Sb_2O_3 を加える³⁰⁾。一方、芳香族の収率を増すには、i) SVを小さくし、ii) 表面酸性を強くし、iii) Zn, Ni, Reをイオン交換する³¹⁾。

2.1. 一酸化炭素の解離 一酸化炭素の水素化機構として次の6つの反応ステップが触媒設計上重要となろう¹³⁾。

CO解離の場合

(1) C-O結合の解離

(2) 解離した炭素上のC-H結合の生成

(3) C-C結合の生成(ex. CH_2 の挿入)

CO非解離の場合

(4) 活性化水素によるO-H結合の生成

(5) 活性化水素によるC-H結合の生成

(6) C-C結合の生成(ex. COの挿入)

たとえばメタン合成では(1)と(2), Fischer-Tropsch合成では(1), (2), (3), メタノール合成では(4)

と (5), グリコール合成では (4), (5), (6) の反応ステップを経由する。

一酸化炭素の吸着種としては Linear, Bridge および Face などの 1 点もしくは多点吸着種, Twin のような 1 個の金属原子に 2 分子以上の一酸化炭素が吸着する型がある³¹⁻³³)。Linear 型吸着種に対する種々の金属における解離, 非解離の吸着条件は, 5σ 軌道の供与と 2π 軌道への逆供与, 1π 軌道の活性化の程度³⁴), 化学吸着エネルギーの大小などにより整理されている^{2, 31, 32, 35})。図 4 は BEBO 法により計算された C-O 結合解離の活性化エネルギーを示している^{36, 37})。Pd, Pt, Rh などの白金族金属に対しては解離の活性化エネルギーが大きく, 分子状吸着のみが存在する。室温における一酸化炭素の吸着では Mo, Cr, Mn, Ti, V, W, Zr, Ni, Ta, Hf には解離型吸着, Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os などの貴金属には安定な分子状吸着, Co, Ni, Tc, Fe, Re などには原子状および分子状吸着種が存在するが, 解離に要するエネルギーがあまり大きくなく, 温度上昇によって解離する³⁷)。一般に周期律表 (長周期型) の左側にある金属元素ほど吸着結合エネルギーが大きく³⁸), 2 原子分子を容易に解離する。周期律表の右の方にある白金族金属は, 吸着熱が小さく解離もしにくい。さらに右側にある Ib 族の Cu, Ag, Au は吸着もしにくくなる。これは, 周期律表の左から右に行くに従い d バンドのエネルギーレベルが 3 ~ 5 eV 低くなるためと考えられている³⁹)。この d バンドのエネルギーレベルが高い左の方にある金属ほど吸着分子に対して電子を供与しやすく, 金属と吸着分子間の電子密度が増して吸着結合の強さが大きくなり, かつ d バンドから 2 原子分子の $2\pi^*$ 軌道への電子供与も大きくなり解離しやすくなる。図 4 の解離・非解離は室温の場合

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
-	D	-	-	-	D	-	M	-
-	-	-	-	-	3.5	-	3.08	-
-	2.5	1.7	4.2	3.3	15.9	23.4	23.4	-
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-	-	-	D	-	M	-	M	-
-	-	-	3.5	-	3.15	-	2.90	-
-	0	0	5.8	20.9	43.4	49.3	58.5	-
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-	-	-	D, M	-	-	M	M	-
-	-	-	3.2	-	-	2.75	2.60	-
-	0	0	0	15.9	36.7	41.8	49.3	-

Fig. 4 The Periodic Table showing the room temperature adsorption behavior of CO. M: molecular adsorption, D: dissociative adsorption. Energy separation: Δ ($1\pi-4\sigma$). Activation energy for dissociative chemisorption. (Bond Energy Bond Order calculations).

合で, Co, Ni, Ru 触媒は高温では解離優先だが, 低温では非解離吸着種になり水素化と競争して含酸素中間体になろう⁴⁰)。

表 5 に示すように, カーバイド (M-C) とオキサイド (M-O) の生成エネルギーが大きいものほど安定化され, 解離しやすい。図 5, 6, 7 に示すように, 解離の中間状態およびカーバイドのモデルとして考えられる鉄のクラスター錯体の構造が決定されている^{41, 42})。Fischer-Tropsch 反応の活性は, 解離後に生じるカーバイドとオキ

Fig. 5 Two cluster structures presented here are representative of various stages in the dissociative chemisorption of carbon monoxide on a metal surface.

Fig. 6 The cluster structure presented is representative of carbon species after carbon monoxide dissociation.

Table 5 Dissociation energy (D) of biatomic molecules (kcal/mol).

	3-dimensional carbides known	Metal-C	Metal-O	ΣD_1
				CO: 256
Pd	-	<110	67	177
Ir	-	148	84	232
Pt	-	145	88	233
Rh	-	138	100	238
Ru	-	151	-	(251)
Ni	+	-	99	(250)

Fig. 7 The cluster structure presented is representative of intermediate state of CH.

M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1485 (1981)

Table 6 Heat of formation of carbides and oxides.

ΔH_f° , kcal/g-atom C or O		Activity in FT synthesis
Fe ₂ C	+5	High
Co ₃ C	+9.5	
NiC	+11	
TiC	-54	Low
ZrC	-45	
Mo ₂ C	+4.3	Medium (expected)
WC	-10	

サイドの生成熱から予測できる。表6に示すように、カーバイドと酸化物の生成エンタルピーが大きく安定化しすぎる Ti, Zr での反応活性は小さい⁴³⁾。

解離後の水素化はメタンの場合 $C \rightarrow CH \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_4$ と進む。有機金属化合物でも図6, 7, 8に示すように対応するものが知られているが、錯体でのこの一連の水素化反応の活性化エネルギーは小さい¹³⁾。M₁-C, M_m-CH, M_n-CH₂ の l, m, n の値が小さい(金属-炭素の不飽和度が高い)ほど反応性が高い¹³⁾。C-C結合の生成は表面カーバイドの状態で連鎖成長し、C-C結合生成(一種のグラファイト)後の水素化による炭化水素の生成は生成物分布および水素化速度の視点から無

Fig. 8 This is a representation of the remarkable equilibrium solution of two cluster molecules, one a methylene and the other a methyl species, which rapidly interconvert.

理であろう。部分水素化した炭化水素の中間体(M₃CH, M₂CH₂, MCH₃)は非常に速く平衡に達するので、この中間体によるC-C結合生成が最も可能性が高い^{13, 35)}。特にCH₂吸着種がFischer-Tropsch反応で最も重要である^{18, 19)}。

2.2 炭化水素合成におけるC-C結合の生成

Pettitらは(a)一酸化炭素+水素の原料ガス中にジアゾメタン(CH₂N₂)を混合して反応を行った場合における炭化水素の生成物分布と、ジアゾメタンを混合しない場合との変化を調べ、さらに(b)¹³CO+H₂+¹²CH₂N₂(種々のジアゾメタン混合比で行った)反応を行い、¹³Cと¹²Cの生成物分布を調べて図9に示す3つの代表的な反応機構、Fischer-Tropsch(カーバイド説)、Anderson-

1. Fischer-Tropsch mechanism

Polymerization of CH₂ fragments

2. Anderson-Emmett mechanism

Condensation of H₂O loss between hydroxy-methylene groups

3. Pichler-Schultz mechanism

Insertion of CO into a metal-alkyl bond

Fig. 9 Chain growth mechanism of carbon monoxide hydrogenation.

Table 7 Product distribution of propylene by proposal mechanisms.

Proposal mechanism	Product distribution	Propylene (CH ₃ -CH=CH ₂)
Pichler-Schultz	no change	¹² C- ¹³ C- ¹³ C, ¹³ C- ¹³ C- ¹³ C
Fischer-Tropsch	higher shift	¹³ C and ¹² C mixture
Anderson-Emmett	bimodal	¹³ C- ¹³ C- ¹³ C, ¹² C- ¹² C- ¹² C

Emmett (脱水縮合説), Pichler-Schultz (CO 挿入説) 機構を比較検討した¹⁹⁾。これらの反応機構を $^{13}\text{C}+\text{H}_2 + ^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ の反応における生成物分布と 1 生成物であるプロピレン中の ^{13}C と ^{12}C の分布を予測して整理したので表 7 である。もしも Pichler-Schultz 機構で進行するとすれば、この機構は CO 挿入のみで連鎖成長するので (a) の生成物分布は変わらず、(b) のプロピレンの ^{13}C と ^{12}C の分布は $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ になる。図 10 に示すように実験結果の生成物分布は高炭素数側へシフトし、またプロピレンの ^{13}C と ^{12}C の混合比は、図 11 に示すように Fischer-Tropsch 機構で進行する

Fig. 10 Plots of $\log (M_p/P)$ vs. P for the distribution of oligomers produced when CO and H_2 ($\square$) and $\text{CO}+\text{H}_2+\text{CH}_2\text{N}_2$ ($\circ$) are passed over a cobalt catalyst.

Fig. 11 Distribution of the isotopically labeled propene molecules produced upon passage of mixtures of 90 % $^{13}\text{C}+\text{H}_2 + ^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ over a cobalt catalyst. The experimentally observed distribution is given by the points joined via the dotted line. The distributions predicted by the Pichler-Schultz mechanism are given by the symbol $\diamond$, that predicted by the Anderson-Emmett mechanism by the symbol $\square$, and that predicted by the Fischer-Tropsch scheme are given by the symbol $\triangle$.

と仮定したものとほぼ一致する。またコバルト/けいそう土触媒で 1 atm, 210 $^{\circ}\text{C}$ のジアゾメタン反応と一酸化炭素+水素反応の C_4 の生成物分布は酷似している (図 12)¹⁸⁾。さらに Ni, Pd, Fe, Co, Ru, Cu 触媒ではジアゾメタンからエチレンを生成するが、図 13 に示すように、水素の存在下ではこの反応は大きく変わる。すなわち Ni, Pd, Fe, Co, Ru 触媒ではジアゾメタン+水素から α -オレフィンと n -パラフィンを生成する。特に Pd, Ni 触媒ではメタン生成が多い。Co, Fe, Ru 触媒では、 α -オレフィンと n -パラフィンの生成物分布は Fischer-Tropsch 反応と同じように反応温度と水素分圧に依存する。水素分圧を増すと、オレフィン生成と連鎖成長は減少する。Cu 触媒ではジアゾメタン+水素でもエチレ

Fig. 12 Comparison of four-carbon isomer distributions obtained with $\text{H}_2/\text{CH}_2\text{N}_2$ and H_2/CO over a 39 % Co/kieselguhr catalyst at 210 $^{\circ}\text{C}$ and 1-atmosphere pressure.

1. CH_2N_2 Ni, Pd, Fe, Co, Ru, Cu

2. $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2$ Ni, Pd, Fe, Co, Ru

3. $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2$ Cu (no activation of H_2)

Fig. 13 Mechanisms on polymerization of diazomethane over various metal catalysts.

ンしか生成しない。すなわち Cu 触媒の場合は水素活性がなく、最初のステップにおいて CH_3 が生成しないと表面に多数の CH_2 吸着種があっても次々と重合しないことがわかる。最後にメタル上のアルキル基が脱離する際に、表面上の H と反応してパラフィンを生成するか、あるいはアルキル基から β -hydride 引き抜きにより α -オレフィンを生成する¹⁸⁾。

3. 含酸素中間体と選択性制御

CO 非解離の場合は、反応ステップの中で水素の活性化が最重要となる。分子状水素 (dihydrogen) が吸着 CO やカルボニル錯体の CO と直接に反応するとは考えられないので、解離した水素がどのような状態に活性化されているか、すなわちヒドリド (H^-)、プロトン (H^+)、水素ラジカル ($\text{H}\cdot$) のいずれの状態にあるかである。CO の非解離吸着種 ($\text{M}-\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$) は解離水素の状態により 2 種類の反応中間体を与える。非解離 CO の炭素原子は求核試薬と反応し、一方酸素原子はルイス塩基として働き求電子試薬と反応する¹⁾。すなわちヒドリディックな水素 (H^-) は $\text{M}-\text{CO} + \text{M}-\text{H}^- \rightarrow \text{M}-\text{CHO} + \text{M}$ の反応式で示されるように formyl 中間体を与え、一方プロトニックな水素 (H^+) は $\text{M}-\text{CO} + \text{M}-\text{H}^+ \rightarrow \text{M} \equiv \text{C}-\text{OH} + \text{M}$ の反応式で示されるように alcoholic 中間体を与える⁴⁴⁾。特に Zr, Ti やアクチニド金属のような d 電子不足な金属は $\text{M}-\text{CHO}$ 間に π 性の結合を生じる¹⁾。formyl 構造も alcohol 構造も水素原子と反応して共に $\text{M}=\text{CHOH}$ になり、さらに水素原子と反応して $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$ となると考えられる⁴⁵⁾。

固体表面上 (金属もしくは金属イオン上) で活性化されたプロトニックな水素は、前述したように分子状吸着した CO の酸素原子と相互作用を起こし、O-H 結合を生成する¹³⁾。すなわち、金属から吸着 CO の炭素原子への電子供与 (back donation) が大きいと、C-O 結合が弱まり酸素は弱い塩基性になるので、触媒表面の L 酸点と相互作用を起こし酸素は水素化されやすくなり、O-H 結合が生成する^{46, 47)}。

分子状吸着 CO に対する C-H 結合の生成は、 $\text{H}-\text{M}-\text{C} \equiv \text{O} \rightarrow \text{M}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ (metal formyl 中間体) が考えられている。この反応は錯体化学反応では未だ見つかっていないが、 $\text{M}(\text{CO})_x\text{L}_y$ に BR_3H^- (強い還元試薬) が反応することにより $\text{M}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ が生成する例はある (図 14)⁴⁸⁾。このようにホルミル錯体の合成には H^- の移

Fig. 14 Metal formyl formation and its reaction.

動が必要である。ZnO 触媒の Zn-H の H は強いヒドリドイオンである^{13, 49)}。メタノールおよび C_2 含酸素生成物合成の中間体として metal formyl が提案されている⁵⁰⁾。

メタノール合成触媒である Cu/ZnO/ Al_2O_3 または Cu/ZnO/ Cr_2O_3 の複合酸化物触媒では、ZnO マトリックス中に銅は Cu(I) の状態で固溶している⁵⁰⁾。一酸化炭素は Cu(0) には吸着しないが、Cu(I) には吸着し活性化される⁵¹⁾。メタノールの合成機構としては、Cu(I)-CO に Zn-H⁻ の H⁻ が反応して生じる Cu(I)- $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

中間体経路が提案されている。ZnO 触媒上で反応ガスとして $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} + \text{H}_2$ を用いメタノールを合成したところ、 $^{13}\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ は生成しなかった⁵²⁾。この事実は、メタノール合成中に CO 解離反応を含まないことを示唆している。また D_2 を用いて Isotope 効果を調べたところ、水素の解離が律速であることがわかった⁵³⁾。CO が解離しにくい Ir, Pd, Pt 触媒では、メタノール合成条件で ZnO なしでもメタノールが合成される⁵⁴⁾。

formyl 中間体の次に金属が electropositive ならホルミル基の酸素も金属と結合して $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \text{H} \end{smallmatrix}$ (ホルムアルデヒド錯体の例: 図 15) を生じ⁵⁵⁾、さらにこれと平衡にある $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{M} \end{smallmatrix}$ を経由して水素付加を起こし $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{M} \end{smallmatrix}$ を生じ、最後にメタノールが合成されることが考えられる¹³⁾。

ヒドロホルミル化反応の結果より、アルキル基が大きくなるほど CO の挿入反応は急速に遅くなる⁵⁶⁾。したがって低級炭化水素では可能かもしれないが、大きな炭化水素合成における CO 挿入-水素化の繰り返しによる連鎖

Fig. 15 The skeletal array of atoms in the coordination sphere of a formaldehyde complex, $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, and its reaction to form -CHO or $\text{-CH}_2\text{OH}$ complex.

成長は、アルキル基への CO 挿入反応とアルキル基の水素化反応が競争反応となるから、速度の小さい CO 挿入反応経路は無理であろう¹³⁾。

Rh クラスターを塩基性酸化物に担持した触媒を用いると、合成ガスからエタノールが生成する³⁾。ロジウム上で一酸化炭素は解離して水素化し、メチル基が生成する。ロジウムの粒子サイズが小さいので CH_2 の濃度は少なく、 CH_3 に対する挿入は一酸化炭素が優先される。CO 挿入後水素化し、エタノールを与えられ考える。ロジウム自身は 200°C 以下では CO を解離しにくいので、塩基性担体（電子供与性）は CO 解離を助ける役割と H^- (CH_3CO の H 付加) サイトの両方の作用を持っていると思われる。Rh- CH_3 への CO 挿入は比較的速度い。

4. 水素の活性化

水素の吸着および活性化に関する研究例は、一酸化炭素に比べて非常に少ない。金属上で水素分子は解離の活性化エネルギーが小さいので、一酸化炭素と異なり分子状吸着は低温を除いては不可能で、室温以上では必ず解離吸着し^{36, 37)}、on-top 型と bridge 型をとる^{57, 58)}。被覆率 θ が小さいときは on-top 型、 θ が増すと bridge 型が現われる⁵⁷⁾。水素の吸着は一酸化炭素に強く阻害され、タングステン上では $\theta_{\text{CO}} < 0.5$ にならないと吸着しない⁵⁷⁾。

遷移金属表面上では金属から水素へ電子が移行し、解離吸着した水素原子はヒドリドになる。担持金属触媒

上の水素の性質を考えるとときには、酸化物担体の問題がある。金属上で解離吸着したヒドリド的な水素が担体上に移動する⁵⁹⁾。これはスピルオーバーと呼ばれているが、この現象の説明は難しい⁶⁰⁾。Pt- Al_2O_3 および Ni- Al_2O_3 触媒が良く議論されているが、ヒドリド的な水素が担体上に移りプロトンに変わる⁶¹⁾。この H^- から H^+ への移動をカリウムの添加により抑制する例も報告されている⁶²⁾。一方、金属と担体の界面でそれぞれヒドリドの水素とプロトン的な水素が再結合して水素分子を生じさせる¹⁾。酸化物担持金属触媒上の水素がどのような状態であるか、 H^+ と H^- の濃度および強さが一酸化炭素の水素化反応の活性・選択性に大きな影響を与えると推論される。含酸素化合物合成の複合酸化物触媒での非解離型分子状一酸化炭素吸着種にとり、ヒドリドの状態は活性・選択性に対し極めて重要である。

表 8 に種々の水素に関する反応例と金属触媒との関係を示したが⁵⁸⁾、水素化される反応物の活性化状態とその

Table 8 Hydrogen activity on metal.

1. Hydrogen-deuterium exchange (Schuit et al.):
Pt, Rh, Ru > Ni, Co > Fe, Cu
2. Hydrogenation of ethylene (Beeck):
Rh > Pd > Pt > Ni > Fe > W > Cr > Ta
3. Hydrogenation of acetylene (Sheridan and Reid):
Pd > Pt > Ni, Rh > Fe, Cu, Co, Ir > Ru, Os
4. Hydrogenation of benzene (Schuit and Van Reijen):
Pt > Rh > Ru > Pd > Co > Ni > Fe
5. Deuterium-ammonia exchange (Kemball):
Pt > Rh > Pd > Ni > W > Fe > Cu > Ag
6. Exchange of deuterium with most saturated hydrocarbons (Anderson):
W > Mo > Ta > Rh > V > Cr > Zr > Pt > Pd > Ni
Co > Fe

量および触媒の調製方法にも問題があるので、簡単に水素化能の序列を結論できない。しかし、一般に第VIII族金属の水素化能は Pt, Pd, Ni が最も高く、ついで Ir, Rh, Co が高く、Ru, Fe は低い。一酸化炭素の解離・非解離とこの水素化の両者とを考慮すると、表 9 に示すように、Ni のように CO 解離しやすく水素化能が高いとメタン、Fe, Ru のように CO 解離しやすく水素化能が低いと高級炭化水素、Pd のように CO 解離しにくく水素化能が高いとメタノール合成、Rh のように中間の性質をもつものは C_2 含酸素化合物やヒドロホルミル化に好ましい

Table 9 Hydrogenation of carbon monoxide over group VIII metal catalysts.

Ni	Methanation
Fe, Co	Fischer-Tropsch synthesis, Higher hydrocarbons, Higher alcohols
Ru	Chain growth (Polymethylene)
Rh	C ₂ -Oxygenated compounds
Pd, Ir, Pt	Methanol synthesis

触媒となる⁶³⁾。ロジウム代替触媒として最近複合酸化物触媒の研究が盛んに行われるようになったが⁴⁾、メタノール合成の際にも述べたように、含酸素化合物の合成では水素化能力、特にヒドリド活性に注目する必要がある⁵¹⁾。図 16 は単独酸化物の H₂-D₂ 交換反応の速度定数

Fig. 16 First-order rate constants for H₂-D₂ exchange on various metal oxides.

の比較だが⁶⁴⁾、高い水素化活性をもつ Cr₂O₃、Co₃O₄、NiO、ZnO は触媒設計するときに考慮されよう。IFP の特許は一酸化炭素の水素化により主生成物としてエタノール、副生成物としてメタノール、プロパノールを得た⁴⁾。この触媒は Cu、Co、Cr、希土類、アルカリ、アルカリ土類の複合酸化物触媒であるが、Co、Cr の酸化物は水素活性の役割を担っていると考えられる。

5. 触媒因子

5.1. 複合金属の触媒作用 担持複合金属（合金、bimetal などの2種以上の金属）触媒には、Ru-Cu、Ni-Cu のようなⅧ族とⅠb 族金属の組み合わせ、Cu-Au、Ag-Au のようなⅠb 族金属同志を組み合わせで高分散したものがある^{65,66)}。複合することにより活性、選択性などの反応性が大きく変わる場合と、担持状態、分散状態に変化をもたらした活性より寿命に著しい効果を現わす

Fig. 17 Relative change in hydrocarbon selectivity exhibited by Fe/CO catalysts relative to Fe at 523 K (Bulk alloy compositions in atom percent).

(□ CH₄; ▨ C₂ + C₃; ■ C₄⁺)

場合がある⁶⁷⁾。反応性が変わる場合も、活性点の幾何学的配置 (ensemble 効果、金属触媒の活性点の集合) と金属間の電子の相互作用 (ligand 効果) とに大別できる⁶⁸⁾。

メタネーション反応用のニッケルに銅を添加した触媒では、CO の解離は2個以上のニッケル金属(多点吸着)で起こり、銅には活性がないと考えられるので銅を添加していくとニッケルの ensemble が小さくなり、CO の解離能が減少し触媒活性が低下する⁶⁹⁾。

一酸化炭素の水素化反応においてコバルトに鉄を添加すると、水素化能の高いコバルトの性質が鉄触媒により抑えられ、メタンの生成が減り C₂、C₃ と C₄ の炭化水素生成の選択率が増大する (図 17)⁷⁰⁾。鉄は合成ガスに触れるとカーバイドや酸化物を表面に生成しやすく、このカーバイドの前の状態の吸着炭素は F-T 反応の中間体と同じ吸着種と考えられるので、水素化活性も高い。一方コバルトはカーバイドや酸化物を生成しにくい、F-T 反応活性も低い。鉄にコバルトを入れると、表面の鉄の組成はバルクの鉄の組成より高いが鉄は還元しや

Fig. 18 Turnover number versus atom percent ruthenium in (a) ruthenium-nickel zeolites and (b) ruthenium-copper zeolites.

すくなり、また25%以上コバルトが添加されるとカーバイド生成も防ぐ⁷¹⁾。3H₂+COの合成ガスではニッケル触媒上に炭化物を生成しにくい、鉄およびFe-Ni合金は炭化物を生成する⁷²⁾。

Ru-Yゼオライト触媒にニッケルを添加するとメタン合成のturnover numberは直線的に低下するが、銅を入ると急激に低下する(図18)。ルテニウムへのニッケルの添加はCOの解離活性を抑制し、水素の解離活性点を増大させる⁷³⁾。一方、ルテニウムに少量の鉄を混合すると表面は急激に鉄の濃度が上昇することが、2次イオン質量分析(SIMS)測定の結果からわかった。図19に示すように表面の鉄の濃度が増すに伴ってメタンが減りC₂₊が増大し、かつ図20に示すようにオレフィンの選択率が100%近くになる⁷⁴⁾。合金触媒の場合、表面組成がバルク組成に一致しないことは以前からよく言われていたが、SIMSによる表面分析の結果から、どちらか一方の金属の表面組成がバルク組成より高いことが多く

Fig. 19 Hydrocarbon selectivity in 3. 3H₂/CO at 1 atm and 573 K for freshly reduced FeRu catalysts as a function of bulk composition. C_n indicates number of carbon atoms in the product molecule.

Fig. 20 Relative selectivity of FeRu catalysts to unsaturated products in 3.3H₂/CO at 1 atm and 573 K

の合金触媒に認められている。このように、SIMS測定は触媒作用の解明と触媒調製に極めて有効である。

5.2 アルカリ金属の添加効果 Fischer-Tropsch反応およびアンモニア合成には鉄触媒が使われており、両者ともカリウム添加が反応に著しい効果を与える^{7,75,76)}。Fischer-Tropsch反応における鉄触媒へのカリウム添加効果は、カリウムが1電子放出し陽イオンになると鉄に電子供与するので鉄の電子密度が増加し、吸着COへのback donationを増大させる。したがってFe-C結合を強化しC-O結合を弱めるので、COの吸着熱は増加し、COの脱離を抑制し解離を促進させる。温度を上げると表面上に吸着炭素を増やす⁷⁷⁾。そこでパラフィンの選択率は減り、連鎖成長生成物およびオレフィンの選択率は増加する⁷⁸⁾。特に低級オレフィンの選択率が飛躍的に向上する(表10)。一方、カリウムは鉄のシンタリングを起こさせ金属表面積を減少させるので、表面積の大きいシリカもしくはアルミナ担体を用いて安定化させる必要がある⁷⁹⁾。しかし、あまり表面積が大きいと鉄とカリウムが互いに孤立し、カリウムの効果が消失してしまう⁷⁸⁾。触媒の試薬としてK_xFe_yL_z錯体を使い、調製段階ですでにカリウムと鉄が隣接し、しかも表面積の大きい担体に高分散で担持させシンタリングを起こしにくくすると、単にK₂Oを担持して調製したFe-K₂O-Al₂O₃触媒と比較してC₂~C₆オレフィン合成に対して選択率の良い触媒となる⁷⁸⁾。アルカリの促進効果はKだけでなく、Li, Na, Rb, Csにもある⁸⁰⁾。原子番号が大き

Table 10 Effect of alkali addition on iron catalysts.

Alkali	Amount of alkali (relative units)*	Activity CO+CO ₂ conversion (%)	CH ₄ selectivity**	$\frac{C_3H_6}{C_3H_8}$ ratio
K ₂ O	0	63	41	0.2
	1.75	90	20	3
	2.1	90	15	5.7
	2.65	92	13	7.6
	3.4	94	12	11
	3.95	93	10	12
Na ₂ O	0	63	41	0.2
	2.3	78	15	1.8
	4.5	85	13	2.3
	6.8	84	14	2.0
	9.1	87	16	1.7

* Alkali levels all expressed on molar basis

**All selectivities, % carbon atom

Table 11 Selectivity of ruthenium catalysts.

Catalyst	T (K)	H ₂ /CO=3, P=101 kPa										C ₂₊ /C ₁ wt ratio
		CO conversion (%)	Product distribution (mole %)									
			C ₁	C ₂ ⁼	C ₂	C ₃ ⁼	C ₃	C ₄ ⁼	C ₄	C ₅	C ₆ ⁺	
2 % Ru/TiO ₂	501	1.8	54	6	5	16		10		5	4	2.7
5 % Ru/Al ₂ O ₃	502	10.6	66	1	9	6		9		6	4	1.8
5 % Ru/SiO ₂	492	7.1	72	0	9	2	3	0.3	7	7	<1	1.3
4 % Ru/Carbolac	507	1.6	98	0	2	0	0	0	0	0	0	0.04
Unsupported Ru	476	17.5	59	tr	9	10		<1	6	6	9	2.5

くなるにしたがいその効果は大きくなるが、ルビジウム、セシウムは価格がカリウムより高いので実際には使用されていない。もしもカリウムのような電子供与性物質が Fischer-Tropsch 反応を促進するのなら、硫黄のような電子吸引性物質は同反応を阻害する。興味深いことに、硫黄は一酸化炭素の吸着解離反応に対してカリウムと全く逆の作用を示す⁸¹⁾。

5.3. 担体効果 ルテニウム触媒に対する担体効果を調べたところ、表 11 に示すように活性は Ru-Al₂O₃ > Ru-SiO₂ > Ru-TiO₂ > Ru-活性炭の順で、メタンの選択性は Ru-活性炭 > Ru-SiO₂ > Ru-Al₂O₃ > Ru-TiO₂、連鎖成長の選択性はメタンの逆になる。すなわちチタニア担体の場合は水素の活性化が小さく、最も連鎖成長が進む⁸²⁾。

一方ニッケル触媒に対する担体の効果については、電顕観察の結果、Ni-SiO₂ と Ni-Al₂O₃ は 3 次元粒子、Ni-TiO₂ は raft 構造の 2 次元粒子であり、強い SMSI 効果を示すチタニア担体では水素の吸着が抑制される⁸³⁾。図 21 に示すように、Ni-SiO₂ および Ni-Al₂O₃ 触媒ではニッケルの分散度が向上するほど一酸化炭素/水素の吸着量比と C₂₊ への選択性は増加する。すなわち水素の吸着に比べて一酸化炭素吸着が多い触媒ほど連鎖成長は

進むことを示唆している⁸⁴⁾。ニッケル金属と担体との相互作用 (SMSI 効果) は TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ の順に大きく、一酸化炭素/水素の吸着比もこの順に大きくなる。活性および連鎖成長への選択性は Ni-TiO₂ > Ni-Al₂O₃ > Ni-SiO₂ である⁸⁴⁾。また Ni-TiO₂ 触媒による連鎖成長生成物中にはオレフィンよりもパラフィンの生成が多く、触媒上の炭素沈着による劣化も少なく、金属粒子のシンタリングも起こりにくい⁸⁵⁾。

SMSI 効果の大きい還元処理されたチタニア担体をアルミナやシリカ担体と比較すると、前述したようにニッケルを担持した触媒では活性が増し、炭素数の大きいパラフィンへの選択性が増す。またルテニウムでは活性はあまり増加しないが、メタンの選択性を減少させ炭素数の多いオレフィン生成を増加させる。一方、白金、パラジウムでは活性は著しく増大するが、生成物はほとんどメタンである。しかし鉄は著しく活性が減少する。UPS, Auger の結果から、Ni-TiO₂ では水素で還元されたチタニア担体からニッケルへ電子が移行していることがわかった⁸⁶⁾。

担持パラジウム触媒では、パラジウムの金属粒子が小さくて一酸化炭素の吸着が弱いとメタノールが合成しやすく、一方メタンの合成は、担体表面の酸点濃度と強く関連している。表 12 に示すように、HY, NaY などのゼオライト担体もしくは酸性シリカでは生成物はメタンであるが、中性シリカ担体では、メタノールを高い選択率で合成する⁸⁷⁾。

200~250 °C, 1~10 気圧の反応条件で、Ru-SiO₂ 触媒ではメタントアセトアルデヒドが生成し、Ru-Al₂O₃ 触媒ではメタンとメタノールが生成する。Bell らは原料ガスとして H₂ または D₂ を用い、その反応速度に与える同位体効果の解析より、アルデヒドは、解離 CO 吸着種の水素化により生じたメチル基に CO が挿入しアセチル基が生じ、アセチル中間体の還元的脱離で生成するとし、一方メタノールは分子状 CO 吸着種の水素化によりホル

Fig. 21 Ratio of C₂₊ hydrocarbon and methane yields versus percentage Ni dispersion: ○ Ni/SiO₂ at 525 K; □ Ni/Al₂O₃ at 500 K.

Table 12 Activity and selectivity of palladium catalysts.

Catalyst	Rate ^{a)} of CO consumption (moles h ⁻¹ kg ⁻¹ of catalyst)	Selectivity ^{a)} (mole %)			N × 10 ^{3b)}	
		CH ₄	CH ₃ OH	DME	N _{CO}	N _{CH₄}
2.4 % PdNaY	0.08 ± 0.03	100	—	—	12 ± 4	12 ± 4
5.4 % PdHY	1.15 ± 0.01	98	2	trace	42 ± 3	41 ± 3
1.7 % Pd/SiO ₂ ^{c)}	0.06 ± 0.03	100	—	—	1.7 ± 0.8	1.7 ± 0.8
4.8 % Pd/SiO ₂ ^{c)}	0.07 ± 0.03	100	—	—	1.1 ± 0.4	1.1 ± 0.4
4.6 % Pd/SiO ₂ ^{d)}	1.56 ± 0.01	3.5	96.5	—	18.8 ± 0.1	0.65 ± 0.02
3.8 % Pd/Cab-O-Sil	0.935 ± 0.01	24	75	1	5.1 ± 0.1	1.2 ± 0.02

a) 280 ± 5 °C, 15 atm H₂/CO (2.8–2.4), SV = 1,200 ± 200 h⁻¹.

b) N = Molecules consumed (or produced)/Metal Site × sec.

c) Davison grade 01, pH 3.6–3.9 (4 wt % in H₂O).d) Davison grade 57, pH 6.3–6.7 (4 wt % in H₂O).

DME: dimethyl ether

ミル基が生じ、さらに水素化されメトキシ基になり、そのメトキシ中間体の還元的脱離により生成すると報告している⁸⁸⁾。

このように、炭化水素合成および含酸素化合物合成ともに、担体効果の研究が現在精力的に進められている。今後、合金、アルカリ金属、担体、粒子サイズ、細孔構造などを適当に組み合わせ、画期的な触媒がつぎつぎと発見されることが強く期待されている。

6. 反応因子の選択制御

反応因子は装置設計の必要上、実験速度式とともにかなり整理されている^{89,90)}。特に連鎖成長の制御、オレフ

イン/パラフィン比の向上、メタン生成の抑制に向けて研究が進んでいる。反応温度を低くし、全圧を増し、水素/一酸化炭素比を小さくすると連鎖成長は進みやすい。すなわち、表面の一酸化炭素濃度を増加させる方向と一致する^{2,35,84)}。表13に示すように、炭素数の多い炭化水素ほど水素の次数および一酸化炭素の負の次数の絶対値は小さくなり、またオレフィンの方が同じ炭素数のパラフィンより水素の分圧依存性は減少する^{35,89)}。第3物質のエチレンを少量添加すると、図3に示すように生成物分布は大きく変化する。この方法はメタノール添加と並んで研究されつつある^{14,15)}。

(昭和57年7月12日受理)

文 献

Table 13 Dependencies of the rates for the synthesis of C₁ through C₁₀ Hydrocarbons on the partial pressures of H₂ and CO^{a)}.

C _n	Olefin			Paraffin		
	m	n	% Dev ^{b)}	m	n	% Dev ^{b)}
C ₁	—	—	—	1.31	-0.96	7.7
C ₂	0.82	-0.73	4.8	1.45	-0.85	7.7
C ₃	0.80	-0.55	3.2	1.37	-0.49	4.9
C ₄	0.74	-0.47	3.0	1.21	-0.46	3.3
C ₅	0.53	-0.36	8.1	0.86	-0.24	2.3
C ₆	0.47	-0.28	6.3	1.11	-0.32	13.5
C ₇	0.35	-0.19	9.3	0.94	-0.24	5.9
C ₈	0.31	-0.15	11.5	0.91	-0.27	7.9
C ₉	0.20	-0.05	12.3	0.50	-0.18	19.4
C ₁₀	0.17	-0.01	15.4	0.93	-0.35	11.4

a) Reaction conditions: T = 498 K; P = 1–10 atm; H₂/CO = 1–3.

b) Average deviation between predicted and observed rates.

- 1) C.K. Rofer-Depoorter, *Chem. Rev.*, **81**, 447 (1981)
- 2) 荒井弘通, 油化学, **27**, 491 (1978)
- 3) 市川 勝, 表面, **19**, 555 (1981)
- 4) 日特開 昭 55-85530 (IFP)
- 5) D.L. King, J.A. Cusumano, R.L. Garten, *Catal. Rev.*, **23**, 233 (1981)
- 6) H.H. Storch, N. Columbic, R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, Wiley, New York, 1951
- 7) M.E. Dry, *Catalysis*, Vol. 1, Springe-Verlag 1981, p. 159
- 8) H.H. Kung, *Catal. Rev.*, **22**, 235 (1980)
- 9) G.A. Mills, F.W. Steffgen, *ibid.*, **8**, 159 (1973)
- 10) 溝呂木 勉, 触媒, **19**, 90 (1977)
- 11) 佐伯憲治, ペトロテック, **3**, 608 (1980)
- 12) 出口 隆, 高野哲雄, 石野 勝, 中村収三, 触媒, **23**, 18 (1981)

- 13) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.*, **79**, 479 (1979)
- 14) D. J. Dwyer, K. Yoshida, G. A. Somorjai, *Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen*, *Adv. Chem. Ser.*, **178**, (1979) p. 65
- 15) V. Ponec, *Catal. Rev.*, **18**, 151 (1978)
- 16) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Mol. Catalysis*, **3**, 443 (1977/78)
- 17) R. W. Joyner, *J. Catal.*, **50**, 176 (1978)
- 18) R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6181 (1980)
- 19) R. C. Brady III, R. Pettit, *ibid.*, **103**, 1287 (1981)
- 20) 川口 襄, 触媒, **23**, 34 (1981)
- 21) D. Fraenkel, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478 (1980)
- 22) H. H. Nijs, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 180
- 23) H. H. Nijs, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *ibid.*, **1979**, 1095
- 24) P. D. Caesar, J. A. Brennan, W. E. Garwood, J. Ciric, *J. Catal.*, **56**, 274 (1979)
- 25) C. D. Chang, W. H. Lang, A. Silvestri, *J. Catal.*, **56**, 268 (1979)
- 26) C. D. Chang, J. C. W. Kuo, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise, A. J. Silvestri, *Ind. Eng. Chem., Process Res. Dev.*, **17**, 255 (1978)
- 27) P. V. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 308 (1968)
- 28) R. I. Bery, *Chem. Ind.*, **1980**, 86
- 29) N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6783 (1979)
- 30) E. M. Flanigen, *Proc. Fifth Intern. Conference on Zeolite*, Hyden, 1980, p. 760
- 31) 荒井弘通, 表面科学, **2**, 18 (1981)
- 32) 奥原敏夫, 御園生誠, 表面, **18**, 357 (1980)
- 33) H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.*, **43**, 131 (1976)
- 34) G. Broden, T. N. Rhodin, C. Brucker, *Surf. Sci.*, **59**, 593 (1976)
- 35) A. T. Bell, *Catal. Rev.*, **23**, 203 (1981)
- 36) E. Miyazaki, *J. Catal.*, **65**, 84 (1980)
- 37) 宮崎栄三, 表面, **19**, 259 (1981)
- 38) I. Toyoshima, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.*, **19**, 105 (1979)
- 39) C. M. Varma, A. J. Wilson, *Phys. Rev.*, **B 22**, 3795 (1980)
- 40) J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma, *J. Catal.*, **53**, 295 (1978)
- 41) N. V. Richardson, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **88**, 255 (1979)
- 42) M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1485 (1981)
- 43) V. Ponec, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 268 (1979)
- 44) R. Eisemberg, D. E. Hendricksen, *Adv. Catal.*, **28**, 79 (1979)
- 45) C. P. Casey, S. M. Neumann, M. A. Andrews, D. R. McAlister, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 625 (1980)
- 46) N. E. Kim, W. J. Nelson, D. F. Shriver, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 393 (1973)
- 47) J. F. Kristoff, *Inorg. Chem.*, **13**, 499 (1974)
- 48) C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5395 (1976)
- 49) A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3772, 3781 (1969)
- 50) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, S. B. Bulko, *J. Catal.*, **56**, 407 (1979)
- 51) S. Mehta, G. W. Simmons, K. Klier, R. G. Herman, *ibid.*, **57**, 339 (1979)
- 52) G. Carnisio, F. Garbassi, G. Petrini, G. Parravano, *ibid.*, **54**, 66 (1978)
- 53) T. V. Belysheva, F. S. Shub, V. D. Kuznetsov, M. I. Temkin, *Kinet. Catal (Engl. Transl.)*, **19**, 296 (1978)
- 54) M. L. Poutsma, L. F. Eleke, P. A. Ibarbia, A. D. Risch, J. A. Rabo, *J. Catal.*, **52**, 157 (1978)
- 55) K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 503 (1979)
- 56) H. Arai, *J. Catal.*, **51**, 135 (1978)
- 57) H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald, *Surf. Sci.*, **63**, 56 (1977)
- 58) J. Halpern, *Adv. Catalysis*, **11**, 301 (1959)
- 59) P. J. Lucchesi, J. L. Carter, J. H. Sinfelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1494 (1964)
- 60) M. Boudart, M. A. Vannice, J. E. Z. Benson, *Phys. Chem. (Wiesbaden)*, **64**, 171 (1964)
- 61) E. Keren, A. Soffer, *J. Catal.*, **50**, 43 (1977)
- 62) N. Nahon, V. Perrichon, P. Turlier, P. Bussière, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **11**, 281 (1979)
- 63) 荒井弘通, 化学工場, **25**, 86 (1981)
- 64) D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, **A 239**, 245 (1956)
- 65) J. H. Sinfelt, *Catal. Rev.*, **9**, 147 (1974)
- 66) J. H. Sinfelt, J. A. Cusumano, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, 1977, p. 1
- 67) J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **29**, 308 (1973)
- 68) W. M. H. Sachtler, *Adv. Catal.*, **26**, 69 (1977)
- 69) M. Araki, V. Ponec, *J. Catal.*, **44**, 439 (1976)
- 70) M. Nakamura, B. J. Wood, P. Y. Hou, H. Wise, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, 1980, Vol. 1, p. 432

- 71) R. M. Stanfield, W. N. Delgass, *J. Catal.*, **72**, 37 (1981)
72) E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt, *ibid.*, **63**, 404 (1980)
73) D. J. Elliott, J. H. Lunsford, *ibid.*, **57**, 11 (1979)
74) G. L. Ott, T. Fleisch, W. N. Delgass, *ibid.*, **60**, 394 (1979)
75) G. A. Somorjai, *Catal. Rev.*, **23**, 189 (1981)
76) A. Ozaki, K. Aika, *Catalysis*, Vol. 1, Springe-Verlag, 1981, p. 87
77) G. Brodén, G. Gafner, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84**, 295 (1979)
78) G. B. McVicker, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **63**, 25 (1980)
79) M. E. Dry, J. A. K. du Plessis, G. M. Leuteritz, *ibid.*, **6**, 194 (1966)
80) M. E. Dry, *Brennstoff-Chemie*, **50**, 193 (1969)
81) K. K. Kishi, M. W. Roberts, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. I*, **71**, 1715 (1975)
82) M. A. Vannice, R. L. Garten, *J. Catal.*, **63**, 255 (1980)
83) C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 296 (1981)
84) C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler, *J. Catal.*, **65**, 335 (1980)
85) M. A. Vannice, R. L. Garten, *ibid.*, **56**, 236 (1979)
86) Chia-Chieh Kao, Shou-Chin Tsai, Yip-Wah Chung, *ibid.*, **73**, 136 (1982)
87) F. Fajula, R. G. Anthony, J. H. Lunsford, *ibid.*, **73**, 237 (1982)
88) C. S. Kellner, A. T. Bell, *ibid.*, **71**, 288 (1981)
89) C. S. Kellner, A. T. Bell, *ibid.*, **70**, 418 (1981)
90) M. M. Bhasin, W. J. Bartley, P. C. Ellgen, T. P. Wilson, *ibid.*, **54**, 120 (1978)

取 引 銀 行 口 座

本協会の取引引き銀行は第一勧業銀行 飯倉支店です。会費など本会宛のご送金は下記へお振り込み下さいます様をお願い申し上げます。

◎ 取 引 銀 行

第一勧業銀行 飯倉支店

普通預金口座 No. 058-1000014