担持金属触媒上でのCOの水素化反応 の機構

内 藤 周 式*

The Mechanism of the Hydrogenation of Carbon Monoxide Over Supported Metal Catalysts.

Shuichi NAITO*

The hydrogenation of carbon monoxide has been studied by many workers and various kinds of mechanisms and intermediates have been proposed. The characteristic feature of this reaction is that it produces various products such as methane, hydrocarbons, methanol, and various oxygen containing compounds. In this review, the mechanism of this complicated reaction and the nature of the active sites, which control the selectivity of this reaction will be discussed in depth.

1. 序

担持金属触媒上での一酸化炭素の水素化反応(CO-H₂反応)の生成物は、用いる金属や担体の種類、反応条件により非常に多岐にわたる。その一例を表1に示すがNiやRuでは低圧・高圧いずれの反応でもメタン(メタン化反応)や長鎖の炭化水素(F-T合成)が主生成物である¹⁾のに対し、PdやRhでは高圧になるとメタノールやエタノールを選択的に生成する²⁾ようになる。また、同じ金属でもその粒径や担体との相互作用により電子状態が変化すると全く異なった生成物を与えることも多い。

表1の様々な生成物を反応機構的にみると、生成物中にC-O結合が残っている場合(アルデヒドやアルコール)

と残っていない場合(メタンや長鎖の炭化水素)に大別できる。このようなC-O結合の切断やC-H結合、C-C結合の生成が反応のどの段階で、どのように起るかが、この反応の機構を決める上での第一の問題点である。起り得る反応の素過程が決まると次に、なぜ、金属の種類や反応条件を変えると、ある反応経路が有利となり選択性に違いがでてくるのか問題となる。

CO-H₂反応でこのような問いに答えるための研究方法としては、まず第一に種々の触媒上で反応条件を変えた時(圧や温度の変化や、定常反応から非定常に変化)、生成物の分布がどのように変わってくるかを知ることが重要である。さらに反応の途中でCOないし水素を同位体でラベルした時にどの生成物にどのような速度でラベルされた同位体が入り込んでくるかを調べるトレーサー法も、非常に重要な研究手段である。また、古典的な反応の速度論的データの蓄積も反応機構の検証には役立つが、何と言っても反応状況下で触媒表面を直接観察し、どのような吸着種が、どのくらい表面に存在し、反応中にどのような挙動を示すかを調べる赤外分光法等の適用が決定的な結論をもたらしてくれることも多い。選択性に違いをもたらす表面活性点構造の解明にはXPSやEXAFS、電子顕微鏡等の近代的な研究手段が強力な役割を果たしてくれるが、他方、最近目ざましい進展を見せつつある有機金属錯体におけるC₁化学も可能な反応中間体や反応経路を考える上で大いに役立つ。

最近、石油の代替エネルギー源の合成の観点から、この反応が特に注目され、より活性や選択性の高い触媒を

Table 1 Selectivity of the CO-H₂ reaction.

Reactants	Products	Catalysts
CO+H ₂	CH ₄	...Ni
	C _n H _{2n} , C _n H _{2n+2}	...Fe, Co, Ru
	CH ₃ CHO, C ₂ H ₅ OH	...Rh
	C _{n-1} H _{2n-1} CHO, C _n H _{2n+1} OH	...Fe, Co
	HOCH ₂ CHO, HOCH ₂ CH ₂ OH	...Rh
	CH ₃ OH	...Pd

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science,
The University of Tokyo ()

Fig. 1 Proposed mechanisms of the CO-H₂ reaction.

解離炭素が実際に生成物中に取り込まれてくることをあげることができる¹²⁻¹⁴⁾。

Araki, Poncet¹³⁾ は Ni film 上で CO-H₂ 反応を行うと、まず気相に生成するのは CO₂ であり、CH₄ 生成に誘導期がみられることから、反応は次のように進んでいるものと考えた。

さらに Ni film 上に CO のみを導入すると (1), (2) 式の反応で CO₂ が生成し表面に C (a) を残す。これを ¹³CO で行い ¹³C (a) を表面に蓄積させた後 ¹²CO-H₂ 反応を行った結果を図2に示す。この際には誘導期なくメタンが生成するが、その同位体組成は初期には、圧倒的に ¹³CH₄ であり、分子状 ¹²CO よりも速く解離炭素 ¹³C (a) を経て反応の進行することが示唆された。しかしこの実験では最初にためた ¹³C (a) がほぼ被覆率=1に近く、¹²CO (a) からの反応が阻害されているのではないかという疑問が残った。そこで Biloen, Sachtler¹⁴⁾ らは、¹³C (a) の被覆率を変化させ同様の実験を行った。その結果を図3に示すが、生成メタンおよび炭化水素中の ¹³C 濃度は ¹³C (a) 濃度に比例しており、¹³C 解離炭素が ¹²CO 起源の炭素と均一に混ざり合って反応に関与することが明らかとなった。

これに対し Ho, Harriott¹⁵⁾ らは同じ Ni 触媒上で (1), (2) 式の CO の不均化反応の速度、(3) 式の解離炭素

Fig. 2 ¹²CO-H₂ reaction over ¹³C (a) pre-adsorbed Ni film (250 °C, H₂/CO=5, 0.58 Torr) from ref. (13)

Fig. 3 Percentage of ¹³CH₄ in total CH₄ vs. ¹³C formed during ¹²CO-H₂ reaction over ¹³C (a) pre-adsorbed Ni/SiO₂ from ref. (14)

Fig. 4 Comparison of the methanation rates with the rates of carbon deposition and carbon gasification for the 2% Ni/SiO₂ catalyst from ref. (15)

の水素化反応の速度を定常的な CO-H₂ 反応の速度と比較している。その結果を図4に示すが、これによると CO の不均化反応は、定常的な CO-H₂ 反応より遅いことになりメタンは CO の不均化を経ず非解離の CO の水素化で生成することになる。しかし彼らの求めた不均化反応の速度は、かなりの表面炭素が蓄積するまでの速度であるのに対し、定常反応中表面に存在する活性な炭素はより少ないことから定常反応中の真の CO 解離速度を測定したことにはならないと思われる。また、Mori¹⁶⁾ らはやはり Ni 上での吸着 CO (a) の水素化で H₂O と CH₄ が全く同じ速度で生成することから図2(2)の非解離説をとっているが、これは定常的な CO-H₂ 反応中の話とは異なっている。

3.2. 連鎖成長反応 (Propagation) および停止反応 (Termination) Propagation の機構として現在一般に認められているのは表面アルキル基へのメチレンの段階的な挿入反応である。図2(3)の hydroxycarbene の脱水縮合反応や、(4)のCOの挿入反応の後の脱水による連鎖成長説も直接的な根拠はない。Kroekerら¹⁷⁾はRh/Al₂O₃上で ethylidene species の存在を Inelastic electron tunneling spectroscopy で確認している。Happelら¹⁸⁾はCO-H₂定常反応中の表面上でH₂をD₂に切り変えることによりCH₃(a)の存在を推定している。Bellら¹⁹⁾は図5に示す reactive scavenging の方法によりCO-H₂定常反応中にメチレン基の存在を確認している。それによるとRu/SiO₂上での反応中少量のエチレンを導入するとプロピレンの生成が増加するし、シクロヘキセンを添加するとアルキル基の付加したもの以外にノルカランの生成の見られることが明らかにされた。

Brady, Petit²⁰⁾らは、メチレン基がF-T合成反応のchain carrier になりうることを示す目的で図6に示すような種々の金属上でのCH₂N₂の水素化反応を検討している。F-T合成活性のないCu上ではCH₂N₂の分解で生成したメチレン基の2量でエチレンが生成するのみであるが、合成活性をもつCo, Fe, Ru, Pd, Ni上ではCO-H₂反応と類似の生成物分布が得られ、CH₂(a)がchain carrier となりうることが明らかとなった。また、これらの金属上でも水素の共存しない時はエチレンが生成するのみであり、chainが伸びるためには、その根元となるメチル基が必要であり、表面アルキル基へのCH₂(a)の逐次的な挿入反応で炭素鎖が伸びるという機構が支持された。F-T合成反応における生成炭化水素分布がSchulz-Flory分布式で整理されることもこの機構により理解できる。すなわち今、連鎖成長速度 r_p および、停止反応速度 r_t が炭素数に依存しないとすると、連鎖成長

Fig. 5 Reactive scavenging of surface intermediates in CO-H₂ reaction over Ru/SiO₂ from ref. (19)

Fig. 6 Product distributions of H₂-CH₂N₂ reaction over various F-T catalysts from ref. (20)

確率 $\alpha = r_p / (r_p + r_t)$ は一定となる。このとき n 個の炭素鎖を持つ生成炭化水素のモル分率 m_n と炭素数 n の間には $m_n = (\ln^2 \alpha) n \alpha^n$ なる関係が成り立ち図7に示すごとく $\log(m_n/n)$ と n は直線関係を与える。

Fig. 7 Schulz-Flory plots of products in CO-H₂ reaction over Fe catalyst from ref. (21)

この反応の termination に関しては、一次生成物が直鎖の α -オレフィンまたはパラフィンであることから、連鎖成長した表面アルキル基の水素化ないしは脱水素で進行するものと考えられている。どちらの生成物になるかは表面水素濃度に依存する。

3.3. Ru/SiO₂ 上での CO-H₂ 反応の機構 Ru はⅧ族金属のうち、CO-H₂ 反応において最も活性が高く、また長鎖の炭化水素を選択的に生成する触媒として知られている。還元処理を行った Ru/SiO₂ 上に 150 °C で CO のみを導入すると吸着 CO の約 4 % に相当する CO₂ がすばやく気相に生成し表面に解離炭素を残す。この不均化反応の速度は定常的な CO-H₂ 反応より数倍速く、先に述べた Ho らの Ni 上の結果¹⁵⁾ とは異なり CO の解離過程が over all の反応の素過程に十分なりうる事が確認されている。Poniec¹³⁾ らの実験と同様に、¹³CO を用いてこの不均化反応を行い、解離¹³C をためた後、室温で分子状吸着¹³CO (a) を¹²CO (a) に置き換え ¹²CO-H₂ を気相に導入して 150 °C で反応を行うと、生成炭化水素中の ¹³C の割合は反応初期において 100 % に外挿され ¹²CO の挿入を含まず、¹³C 解離炭素のみから炭化水素の生成されることが明らかとなった^{22, 23)}。

Ru/SiO₂ 上での CO-H₂ 定常反応中に触媒表面に存在する化学種を赤外分光法により観測した結果を図8に示

Fig. 8 IR spectra of adsorbed species during CO-H₂ reaction over 4.5 wt % Ru/SiO₂ at 423 K.

(a) background (b) CO-H₂; 20 min
(c) 5.5 h (d) 25 h

す²⁴⁾。2,050~2,035 cm⁻¹ に linear 型の吸着 CO (a) による強い吸収が現れるが、これは反応が進行してもほとんど変化しない。ところが 2,856, 2,927, 2,960 cm⁻¹ に現れる吸収帯は反応の進行とともに強度の増大することが図から解る。これらは吸着メチレン基およびメチル基に帰属されるが、吸収位置が液体の鎖状炭化水素のものと全く等しいこと、および反応の進行に伴いメチル基の量はほとんど変化しないのにメチレン基の量は著しく増加し、しかも CO (a) の量はほとんど変化しないことから、これらの表面炭化水素 C_mH_n (a) は Ru 表面上で縦に長く伸びたものであると考えることができる。この炭素鎖の長さは炭素数で平均 20~30 個におよぶことが赤吸スペクトルの CH₃ (a) と CH₂ (a) の定量から明らかとなった。この C_mH_n (a) の定常反応における役割を明らかにする目的で、まず 150 °C で ¹³CO-H₂ 反応を行い ¹³C_mH_n (a) を蓄積させた後、室温で分子状吸着¹³CO (a) を¹²CO (a) と置き換え、150 °C で ¹²CO-H₂ 反応を行った。図9に示すように生成してくる炭化水素中に含まれる¹³C の濃度は反応初期に 100 % に外挿された。反応の進行に伴い¹²CO 起源の炭素も生成物に取り込まれてくるが、その際炭素鎖に関係なく全て同じ経時変化を示しながら¹²C により薄められていく。これはあらかじめ表面に蓄積させた ¹³C_mH_n (a) はそのまま脱離して定常反応に寄与するのではなく一度 ¹²CO から供給される¹²C と共通の中間体に変化した後、生成物に取り込まれていくことを示唆している。類似の現象は C_mH_n (a) を蓄積した表面を排気した際にも見られ、これらの表面炭化水素はそのまま脱離することではなく、吸着 CO が脱離して空い

Fig. 9 ^{13}C content in each hydrocarbon product having different carbon numbers during the $^{12}\text{CO}-\text{H}_2$ reaction after the accumulation of ^{13}C surface hydrocarbon from ref. (22)
 x, C_1 ; $\circ$, C_2-C_3 ; $\bullet$, C_4-C_5 ; $\triangle$, C_6-C_7 ; $\square$, C_8^+

た site 上に倒れこみ表面炭素となり H_2 のみが気相に脱離する。また, $^{13}\text{CO}-\text{H}_2$ 反応中に種々の ^{13}C オレフィン添加すると大部分のオレフィンはそのままだ対応するパラフィンへと水素化されるのみであるが, その一部は $\text{C}-\text{C}$ 結合を切断したり付加したりして $\text{CO}-\text{H}_2$ 反応の生成物に取り込まれていく。その際, 各炭化水素生成物中の炭素の同位体分布は二項分布的な様子を示し, ^{13}C と ^{12}C が同じ確率で $\text{C}-\text{C}$ 結合の生成に関与していることを示唆している。以上の結果をまとめると Ru/SiO_2 上での $\text{CO}-\text{H}_2$ 反応の機構は図 10 のように表される^{22, 23)}。定常反応中 CO の解離を経て供給される CH_2 (a) や, 蓄積炭化水素鎖から供給される CH_2 (a), 添加オレフィンから供給される CH_2 (a) は, linear 型の吸着 CO (a) で被わ

Fig. 10 Mechanism of the $\text{CO}-\text{H}_2$ reaction over Ru/SiO_2 .

れた Ru 表面でもお互いに混じり合い生成物構築に共通の C_1 reservoir を形成する。このように C_1 中間体が定常反応中触媒表面上で高い mobility を持ちうるものが Ru 上で長鎖の炭化水素を生成できる一つの理由であろうと考えられる。

4. 含酸素化合物生成の機構

$\text{CO}-\text{H}_2$ 反応によるメタン化や F-T 合成反応にくらべ含酸素化合物の生成機構にはよく解っていない部分が多い。図 11 には現在まで考えられている反応経路をまとめてある。このうちエチレングリコールやメタノールは CO の解離を経ず, hydroxycarbene 中間体を経て進行するものと推定されているが, すでに述べたようにこのような中間体の存在は確認されていない。メタノール合成の際に反応物である一酸化炭素の $\text{C}-\text{O}$ 結合が保持されたまま反応の進行することは, Rh/TiO_2 上での同位体を用いた実験により証明されている²⁴⁾。表 2 に示すように Rh/TiO_2 上で $^{13}\text{C}^{16}\text{O}-^{13}\text{C}^{18}\text{O}-\text{H}_2$ の反応を行い生成するメタノール中の同位体を調べると $^{13}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$, $^{12}\text{CH}_3$ ・

Fig. 11 Proposed mechanism of the formation of oxygenated compounds.

Table 2 Isotope composition of methanol formed by $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ - H_2 reaction over Rh/TiO₂ from ref. (24).

(mol wt)	Methanol	Composition (mol %)	
		for 17.8 % CO convn ^{b)}	for 27.8 % CO convn.
32	$^{12}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$	<1	12
33	$^{13}\text{CH}_3^{16}\text{OH}$	54	38
34	$^{12}\text{CH}_3^{18}\text{OH}$	44	47
35	$^{13}\text{CH}_3^{18}\text{OH}$	2	3

a) Reaction conditions: batch reactor; initial reactant pressures of $\text{P}_{\text{CO}}=25$ torr, $\text{P}_{\text{H}_2}=610$ torr; temperature=150 °C.

b) The change of methane fragmentation may influence the composition.

^{18}OH がほとんどであり, C と O の同位体の切り変わった生成物はほとんど検出されない。また, CH_4 と CH_3OH の両方を生成する Pd/SiO₂ 上で ^{13}CO の不均化により解離炭素をためた後, ^{12}CO - H_2 反応を行うと生成メタン中には ^{13}C が取り込まれるがメタノール中には ^{13}C が全く入り込まないことも確かめられている。

Pd/SiO₂ 触媒に Na 等のアルカリ金属イオンを添加するとメタンの生成活性はほとんど変化しないのにメタノールの合成活性だけが2桁近く向上する²⁵⁾。このような触媒上に CO - D_2 混合ガスを導入し, 赤外分光法で反応中の表面吸着種を観測すると図12に示すように2,060 cm^{-1} の linear 型 CO (a) と 1,820 cm^{-1} の bridge 型 CO (a) の他に1,605 cm^{-1} にギ酸イオンに同定される吸収が得られる。同様の吸着種は室温でホルムアルデヒドを導入しても得られるがメタノール合成活性の低い Pd/SiO₂ 上では観測されない。このことから CO - H_2 反応のメタノール合成活性とホルムアルデヒドに酸素を一個かしてギ酸イオンを形成できる活性点構造との間にはよい相関関係の存在することが明らかとなった。Na イオンは, ギ酸イオンを形成する酸素を安定化する役割をしているものと思われる。このようなギ酸イオンが定常反応に関与していることは H_2^{13}CO を前吸着させた表面で ^{13}CO - H_2 反応を行い生成するメタノール中に $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ が含まれてくることから確かめられた。さらに速度論的解析や被毒の実験からメタンとメタノールが異なった site 上で生成しており, メタノールは Pd 金属と担体の界面で Na^+ により形成される site 上で, メタンは Pd 金属上で生成することが示唆された²⁶⁾。

表面アルキル基への CO 挿入でアルデヒドやアルコールの生成する反応はオレフィンの hydroformylation の

Fig. 12 IR spectra of the adsorbed species during the CO - H_2 reaction over Pd-Na/SiO₂ from ref. (25)

(a) during the CO - H_2 reaction
(b) adsorption of HCHO at room temperature

機構と類似していると考えられているが, Rh 触媒においては特異的にアセトアルデヒドやエタノール等の C_2 -含酸素化合物が生成する。これは Rh 金属上での表面メチル基の安定性と優れた CO 挿入能によるものと考えられていたが, 最近, Katzer らは Rh/TiO₂ 上で $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ - H_2 反応を行い生成するエタノール中の同位体分

Fig. 13 Isotope composition of ethanol formed by $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ - H_2 reaction over Rh/TiO₂ from ref. (27)

Table 3 Kinetic parameters of the CO-H₂ reaction over various supported metal catalysts.

$$r_{\text{CH}_4} = A \cdot e^{-E_m/RT} \cdot P_{\text{H}_2}^x \cdot P_{\text{CO}}^y$$

Catalysts	Loading (%)	TOF of CH ₄ Formation (× 10 ³ , 275 %)	E _m (kcal/mol)	X	Y
Ru/Al ₂ O ₃	5	181	24.2	1.6	-0.6
Fe/Al ₂ O ₃	15	57	21.3	1.1	-0.05
Ni/Al ₂ O ₃	5	32	25.0	0.8	-0.31
Co/Al ₂ O ₃	2	20	27.0	1.2	-0.48
Rh/Al ₂ O ₃	1	13	24.0	1.0	-0.20
Pd/Al ₂ O ₃	2	12	19.7	1.0	0.03

(M. A. Vannice, *J. Catal.*, **37**, 462 (1975) より)

布を調べ、異なった反応機構を提唱している²⁷⁾。その結果を図 13 の中の実線で示す。一方、反応中 C-O 結合は全て解離し、統計的確率をもってエタノールが再構築される場合の計算による同位体分布を A₁ および A₂、従来の機構である CO 1 分子だけが解離し、もう一個は分子状のまま反応する際の同位体分布を B₁, B₂ に示す。実験結果はむしろ A の type によく合っており、C と O の同位体が全て random に生成物中に取り込まれることから、図 11-(8) のようなカルベンへの CO 挿入機構を考えている。

5. 活性点構造に関して

すでに述べたように担持金属触媒上での CO-H₂ 反応中、金属表面の大部分は吸着 CO (a) により被われており、水素の活性化が阻害されている。表 3 に示すようにこの反応の反応次数は一般にメタン化反応や F-T 合成反応では H₂ 分圧に正、CO 分圧に負となる。しかしメタノール合成においては CO 分圧に零次となることも多い。これはおのおのの反応が起っている活性点上での CO の吸着力に違いのあることを示唆しているものと思われる。

メタン化反応や F-T 合成の初期過程である CO の解離が金属表面の限られた活性点上で起ることを示唆するいくつかの実験事実がある。1 つは Pt や Ru 単結晶上での CO の解離がステップ面でより容易に進行するという話と、Ni-Cu や Ru-Cu の合金上で著しい ensemble 効果が見られること¹³⁾、また、この反応の活性が金属粒径に依存する点などもこの推定を裏付ける事実であろう。いずれにしても今後さらに、いろいろな金属上での CO の不均化反応の結晶面による違い、特に step 面や kink 面の役割を詳細に検討する必要がある。

C-C 結合の生成過程が、どこで起っているかを直接的に示した実験事実はないが、前述したような CH₂ (a) の高い mobility から考えて金属表面のかかなりの部分で起

っている可能性が高い。最近 Bell ら²⁸⁾ は Ru/Al₂O₃ 上の CO-H₂ 反応で Ru の分散度 (D_{Ru}) が大きくなり、粒径が小さくなるとメタン生成の比活性が D_{Ru}=0.75 までは単調に減少するが、さらに分散度が上ると著しい活性の低下の見られることを報告している。彼らは最初の単調減少は粒径が小さくなることに伴う表面活性点構造 (たとえば flat な結晶面) の減少に対応し、後半の急激な低下は Ru 微粒子と担体との相互作用によるものと推論している。一方、Ru/SiO₂ 上で分散度が 1 に近くなると一ケの Ru 原子に数ケの CO がつく多重吸着の起ることが知られている。このような触媒では、Ru/Al₂O₃ の場合と同様 CO-H₂ 反応の Turnover frequency は低分散触媒に比べ桁程度小さくなることが図 14 から解る²⁹⁾。

Fig. 14 Product distribution of the CO-H₂ reaction over Ru/SiO₂ at 423 K.
○: 1 wt % Ru/SiO₂ (high dispersion)
△: 1 wt % Ru/SiO₂ (4×10³ Pa of ethylene was added)
●: 4.5 wt % Ru/SiO₂ (low dispersion)

ところがそこに C₂H₄ を添加すると C₃ 以上の炭化水素の生成速度は著しく向上し、粒径の大きな低分散触媒上での反応と類似の挙動を示す。このことは高分散触媒で活性が低いのは初期反応である CO の解離が多重吸着 CO により抑えられるためであろうと推定される。以上の現象も、CO の解離は触媒上のかかなり特殊な活性点

上でおきそれが flat な面上に CH_2 (a) となって流れ出してくる機構で説明できる。金属粒径が大きいうちは連鎖成長ないし停止反応が律速であるが、粒径が小さくなると CO の解離ないし解離炭素の供給が律速となることが考えられる。この機構の妥当性は今後さらに構造の規定された表面上で各素過程の速度を比較してみなければならない。

一般に担持触媒では金属粒径を小さくしていくと金属と担体との相互作用が強くなり金属の電子状態が変化してくる。CO- H_2 反応で含酸素化合物を合成する活性点は、このような担体との強い相互作用によりプラス的になった金属ではないかという説が多い。Pd や Rh 触媒にアルカリ金属や Mg, Mn イオンを添加することにより含酸素化合物生成の選択性が高くなるのも類似の理由によるものと思われる。

以上、概観してきたように担持金属触媒上での CO の水素化反応の機構や活性点の構造に関し、いくつかの重要な知見が明らかにされつつある。今後、この反応の選択性を支配している因子への理解がさらに深まるに伴い、より活性や選択性の高い触媒の設計が可能になることを期待したい。

(昭和58年2月28日受理)

文 献

- 1) M. A. Vannice, *J. Catal.*, **37**, 449 (1975)
- 2) M. M. Bhasin, W. J. Bartlay, P. C. Ellgan, T. P. Wilson, *ibid.*, **54**, 120 (1978)
- 3) P. Sabatier, J. B. Senderens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1902**, 514
- 4) F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, **4**, 278 (1923)
- 5) S. R. Craxford, E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1604
- 6) J. T. Kummer, T. W. DeWitt, P. H. Emmitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2632, 3623 (1948)
- 7) Ya. t. Eidus, *Russ. Chem. Rev. (Engl. ed.)*, **36**, 339 (1967)
- 8) H. H. Storch, N. Columbic, R. A. Anderson, "The Fischer Tropsch and Related Synthesis" Wiley, New York, 1951
- 9) H. Pichler, H. Buffleh, *Brennst. Chem.*, **21**, 257, 273, 285 (1940)
- 10) G. Blyholder, L. D. Neff, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1664 (1962)
- 11) G. Blyholder, P. H. Emmitt, *ibid.*, **63**, 962 (1959); **64**, 470 (1960)
- 12) P. R. Wentreck, B. J. Wood, H. Wise, *J. Catal.*, **43**, 363 (1976)
- 13) M. Araki, V. Ponc, *ibid.*, **44**, 439 (1976)
- 14) P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtlar, *ibid.*, **58**, 95 (1979)
- 15) S. V. Ho, P. Harriott, *ibid.*, **64**, 272 (1980)
- 16) T. Mori, H. Masuda, H. Imai, A. Miyamoto, S. Baba, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2753 (1982)
- 17) R. M. Kroeker, W. C. Kaska, P. K. Nahsma, *J. Catal.*, **61**, 87 (1980)
- 18) J. Happel, H. Y. Chen, M. Otaroh, S. Ozawa, A. J. Severdia, T. Yoshida, V. Fthenakis, *ibid.*, **75**, 314 (1982)
- 19) J. G. Ekerdt, A. T. Bell, *ibid.*, **62**, 19 (1980)
- 20) R. C. Brady, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6181 (1980)
- 21) R. B. Anderson, *Catalysis*, **4**, 257 (1956)
- 22) Y. Kobori, H. Yamasaki, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Farady I*, **78**, 1473 (1982)
- 23) H. Yamasaki, Y. Kobori, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *ibid.*, **77**, 2913 (1981)
- 24) A. Takeuchi, J. R. Katzer, *J. Phys. Chem.*, **85**, 937 (1981)
- 25) Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Lett.*, **1981**, 1249
- 26) Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Farady Discuss.*, **1982**, 35
- 27) A. Takeuchi, J. R. Katzer, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2438 (1982)
- 28) C. S. Kellner, A. T. Bell, *J. Catal.*, **71**, 288 (1981)
- 29) S. Naito, Y. Kobori, H. Yamasaki, T. Onishi, K. Tamaru, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1982**, 173

総 説

- P. Biloen, W. M. H. Sachtlar, *Adv. Catal.*, **30**, 165 (1981)
 A. T. Bell, *Catal. Rev.*, **23**, 189 (1981)
 C. K. Rofer-dePooter, *Chem. Rev.*, **81**, 447 (1981)