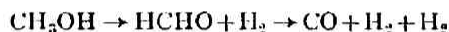

 原 報

酸化亜鉛-酸化クロム混合觸媒によるメタノールの分解

田 村 幹 雄

志 田 正 二

觸媒によるメタノールの分解の研究は、其の逆反應たるメタノールの合成の觸媒を研究する目的を以て可成り多数行はれて居る。併しその大部分はメタノールの合成に有利なる觸媒を手早く搜出す爲に行はれたものであつて、流動法によるものが多く、且つその反應の機構には餘り觸れて居ない。在來の研究の結果この分解反應は



と二段に進行するものと想像されて居るが、この點を更に確めるために著者は靜的方法に依つて研究を行つた。使用した觸媒は酸化亜鉛-酸化クロムの混合觸媒である。尙本反應に對する水分の影響は興味深いものであると思はれる。この點に就ては未だ實驗が不十分であるが、今迄に得た結果を簡単に報告する。

實 驗 材 料

1) メタノール：メルク製純メタノールをカールバウム製マグネシウムと約一時間煮沸し脱水せるものを真空中にて二回分別蒸溜して用ゐた。本分解反應に對する水分の影響を調べる爲に特に脱水に注意した。

2) 酸化亜鉛-酸化クロム觸媒：觸媒は大體に於て Cryder 及び Frohlich¹⁾ の方法に従つて作つた。即ちメルク製硝酸亜鉛溶液(1立につき0.5モル)を85°Cに熱し、之に稀薄アモニア水を加へて沈澱を作り、85°Cの湯を毎回1立用ゐて三回傾瀉により洗つた。濾過した後この水酸化物を更に85°Cの湯にて洗ひ、次に之を純水中に浮泛せしめる。断くして得た液を適當な濃度の三酸化クロムの水溶液に加へて攪拌しながら水浴上にて蒸發乾固せしめる。次に更に之を110°Cの電氣爐に入れて乾燥せしめた後真空乾燥器中に保存しておく。在來の研究によれば金屬として計算した場合にクロムのモル百分率が20~30位の觸媒を用ゐた場合にはメチルフォーメイトの如き副反應生成物の量が最も少い。それ故本實驗に於ては25%のものを使用した。

この觸媒は實驗の際には室溫で反應容器内に於て油廻轉ポンプ及び水銀擴散ポンプにより排氣乾燥せしめた後、更に360°Cに於て3時間排氣し、次にメタノール蒸氣にて數回處理し

1) D. S. Cryder and Per K. Frohlich, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 867 (1929).

た。各実験毎にその前に今一度 360°C に於て3時間排氣し、しかる後排氣を続けながら所要の温度に持來した。

3) 一酸化炭素及び水素：之等の瓦斯は後述のカタロメーターの目盛 定めに必要なである。一酸化炭素は最純の濃燐酸で最純の蟻酸を脱水して造つたものを、約 800°C に熱した還元銅を充した石英管中を通して酸素を除き、更にアルカリ性焦性没食子酸溶液及び苛性加里の濃溶液にて洗ひ、最後に五酸化磷にて乾燥したものをを用ゐた。

水素は少量の水酸化バリウムを含む苛性加里溶液を電解して作り、パラチウム石棉を充し約 400°C に熱したる管中を通して酸素を取去つた後五酸化磷にて乾燥したものをを用ゐた。

実験装置及び実験方法

反応容器は第一圖に示せる如きテレツクス製の圓筒 E と之に附随せる壓力測定用發條 H から成つて居り、その容積は 67cc である。壓力は發條の上端より出て居る針の先端の投影像

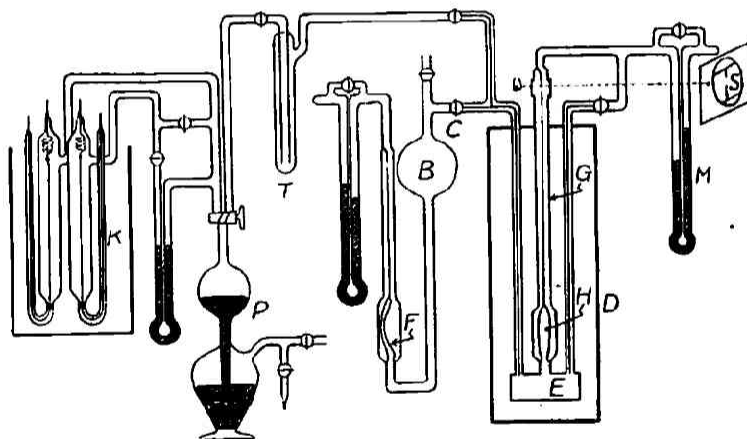


Fig. 1.

S の位置及び外套 G に連結せる水銀壓力計 M に依つて測定した。電氣爐 D の測定中の温度の變動は $\pm 0.7^{\circ}\text{C}$ 以内であつた。觸媒の量は豫備的實驗の結果多くない方が正確な結果を與へる事がわかつたので 0.25 瓦を用ゐた。

分解が $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ の如く一段に進行するものならば壓力の増加のみから反應速度を測定する事が出来るが、 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2$ の如く二段に進行する時、或はメチルフォーメイトの如き副反應生成物を生じる場合には壓力の増加のみを測定して居つては不十分である。斯くの如き場合には生成物の分析を行はねばならない。よつて著者は適當な時機に反應中の瓦斯を反應容器より取出し、第一圖 K に示せる如きカタロメーターに依つて瓦斯中の一酸化炭素と水素との比を決定した。勿論未反應のメタノール、其他フォルムアルデヒド等は液體酸素で冷却した凝集管 T で豫め捕集しておく。カタロメーター K

は太さ 0.03 mm の白金線約 16 cm を用ゐて作ったものである。標準として一方の管に純粹の水素を 3.7cmHg 入れた。カカロメーターは恒温槽中に入れ、且測定の前後に目盛をした。本實驗の範圍内に於ては一酸化炭素の百分率の誤差は 0.5 以下である。

實驗結果

1) 壓力變化の測定結果

實驗は 300°, 290°, 280° 及び 270°C で行つた。第二、三、四及び五圖は測定結果を示して居る。圖に於て縦軸は初壓を 1 として測つた壓力を、横軸は時間を示す。右端の線分は終壓を

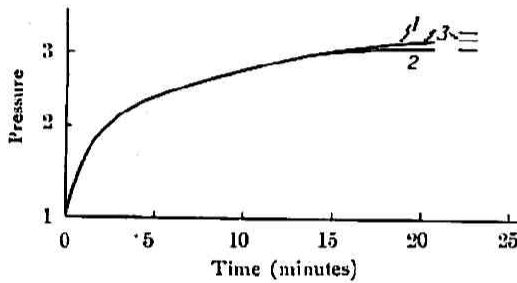


Fig. 2. 300°C. { Exp. No. 1, (CH₃OH)=76mmHg
Exp. No. 2, (CH₃OH)=76mmHg
Exp. No. 3, (CH₃OH)=78mmHg

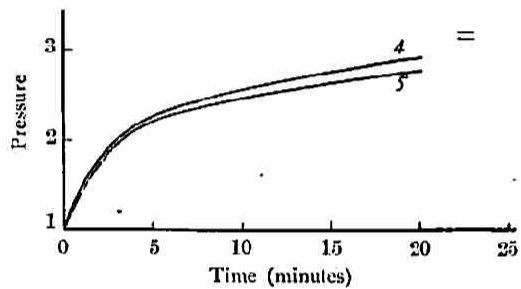


Fig. 3. 290°C. { Exp. No. 4, (CH₃OH)=71mmHg
Exp. No. 5, (CH₃OH)=75mmHg

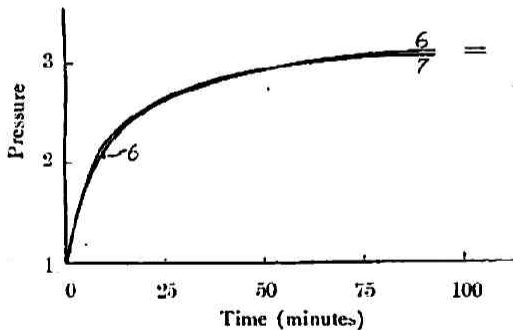


Fig. 4. 280°C. { Exp. No. 6, (CH₃OH)=76mmHg
Exp. No. 7, (CH₃OH)=79mmHg

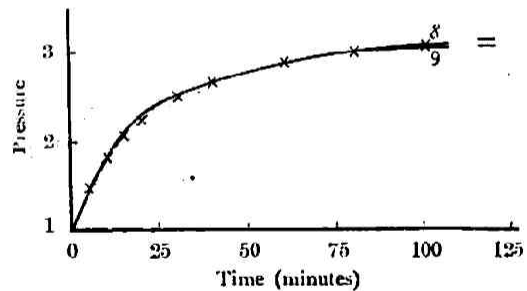


Fig. 5. 270°C. { Exp. No. 8, (CH₃OH)=75mmHg
Exp. No. 9, (CH₃OH)=81mmHg
Points marked x: Theoretical values

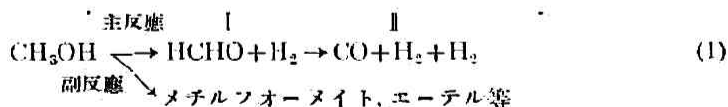
示す。曲線の傍の数字は實驗番號を示す。初壓の眞の値は圖の下の説明にある如く 70~80 mmHg である。初壓を正確に知り、且測定毎に大體同一の初壓を與へる爲に次の如き方法を取つた。メタノール蒸氣を豫め第一圖の B なる瓦斯溜りに約 80 mmHg 入れておき、次に活栓 C を約 1 秒間開いて反應容器に入れる。この操作の後の B の壓力を初壓とした。B の壓力は水銀蒸氣の混入を防ぐ爲に硝子製發條 F を零點指示器として用ゐ、水銀壓力計にて測定した。初壓は又 S 及び M に依ても測定し得る。S に於ける針端の像は反應瓦斯導入の直後多少振動して居る。又反應が直ちに起る爲 S 及び M によつて初壓を正確に求める事は多少困難であるが熟練すれば之より求めた初壓は B の壓力より求めたものと良く一致する。扱て第

二、三、四及び五圖に於て壓力は最初急激に増加し後次第に或る値即ち終壓に近づく。終壓は次のやうにして求めた。各温度の實驗の後期に於て10分間に壓力の變化が殆ど認められず反應が大體終了したと思はれた時、爐の温度を上げて360°Cとし約15分間放置し再び元の温度に下げて壓力を測定し之を終壓とした。之等の曲線に於て注意すべき點は次の三つである。第一に比較的良く再現し得る結果を與へる。第二に唯一回の例外を除けば終壓が初壓の三倍以上になる事である。若し觸媒による吸着が全然無いものとすれば終壓は初壓の高々3倍である筈である。若し又メチルフォーメイトの如きものを生じ之が最後まで分解せずに残れば3倍以下である事もあり得る。然るに事實は3倍以上であつて、しかも豫備實驗の結果によればこの傾向は觸媒の量の多い程、且つ温度が低い程大である。之等の事實は觸媒によるメタノールの吸着量が之に相當する一酸化炭素や水素の吸着量より大であるとすれば説明される。換言すれば吸着されたメタノールは反應の後期に於ては殆ど全部一酸化炭素と水素とに分解してしまふと考へられるが、初めに吸着されたメタノールの量に相當する量の二酸化炭素と水素が反應後期に於て全部吸着されるのではなく、従て終壓が初壓の3倍以上になるものと考えられる。故にこの吸着の影響を成可く小にする爲に用うる觸媒の量を少くした。第三に注意すべき點は之等の曲線をよく見れば、壓力が初壓の2倍になつた附近に於て少し折曲つて居る事である。之から反應が二段に進行する事が大體推察される。尙二段に進行すると云ふ事は次に述べるカタロメーターによる分析結果並びに壓力時間曲線の詳細なる解析によつて更に強く支持される。

2) カタロメーターによる分析結果

a) 反應終結後に於ける一酸化炭素の百分率

カタロメーターによる分析結果を300°Cに於ける實驗に就て述べる。反應終了後生成瓦斯を先づ第一圖の凝集管 T に導き液體酸素で凝結するものを除いた後残りの瓦斯を Töpler ポンプ P でカタロメーター中に送り込み一酸化炭素の百分率を測定した。その結果 32.3% であつた。扱てこの反應は



の如く進行するものと思はれる。若しメタノールが完全に分解してIIの状態になるものとするれば一酸化炭素は 33.3% でなければならぬ。²⁾ 然るに實驗結果は實驗誤差の範圍内に於て之と一致する。若し副反應が相當起りメチルフォーメイトの如きものが出来て居るか、或は反

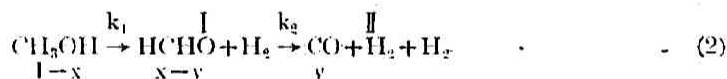
2) 一酸化炭素及び水素に對する觸媒の吸着能力は同一とは考へられないから、嚴密に云へば理論値も 33.3% より幾分違つて居るべきである。併し本實驗に於ては少量の觸媒を使用したから簡單のために吸着の影響を無視して議論を進める。

態がⅠの状態に止まつて居る割合が大であるならば一酸化炭素の百分率は小となる可きである。前にも述べた如く副反応の少い觸媒を選んで居るから反応の途中に於ても副反応は恐らく無視してもよいであらう。

b) 反応途中に於ける一酸化炭素の百分率

上記の如く反応の終局に於ては(1)式のⅡの状態になつて居るがメタノールから一舉にこの状態になるものであるか、或はⅠを経てⅡになるかを決定しなければならぬ。前記の如く曲線の形から考へると反応は二段に進行する如く思はれるが、之を更に確める爲に壓力が初壓の2倍になつた時に反應器中の瓦斯を取出し未反應のメタノール等を液體酸素を用ゐて除いた後カタロメーターによりその中の一酸化炭素の百分率を測定した。300°Cに於ける實驗結果によれば9.3%(8.4%と10.2%の平均値)であつた。之によると反應は確にⅠを経て居る事がわかる。若しⅠを経ずして直ちにⅡになるものならば反應の途中に於ても一酸化炭素は33.3%でなければならぬ。又假りにⅠを経るにしてもメタノールがⅠになる反應よりも、ⅠがⅡになる反應の方が遙に速ければやはり33.3%に近い筈である。

今簡單の爲にメタノールの初壓を1とすれば次の如く書く事が出来る。



但し y は一酸化炭素又はⅡに於ける水素の量の半分を、 $x-y$ はフォルムアルデヒド又はⅠに於ける水素の量を表はすものとする。又 k_1 及び k_2 は反應速度恒数であつて

$$-\frac{d(1-x)}{dt} = k_1(1-x), \quad \frac{dy}{dt} = k_2(x-y) \quad (3)$$

で與へられるものとする。即ち反應が一次の連続反應であると假定する。本實驗に於ては溫度も相當高く且つ觸媒の量も僅少であるから氣相中にある瓦斯分子の量に比して吸着されてゐる分子の量を無視して議論を進める。扱て壓力が初壓の2倍の時に(CO)が(CO)+(H₂)の9.3%であつたから次の如き關係が成立する。

$$(1-x) + 2(x-y) + 3y = 2 \quad (4)$$

$$\frac{9.3}{100} = \frac{(\text{CO})}{(\text{CO}) + (\text{H}_2)} = \frac{y}{y + (x-y) + 2y} \quad (5)$$

(4) 及び (5) 式より

$$\left. \begin{array}{l} 1-x=0.102 \\ x-y=0.796 \\ y=0.102 \end{array} \right\} \quad (6)$$

を得る。即ち300°Cに於ける實驗に於て壓力が初壓の2倍になつた時にはメタノールは90%まで分解し、大部分はフォルムアルデヒドになつて居り、又一酸化炭素まで分解せるものは

僅少である事が判る。又この事から壓力時間曲線に於て壓力が初壓の2倍になる點までの曲線は主としてメタノールの分解に関するものであり、それ以後の部分は主としてフォルムアルデヒドの分解に関するものである事がわかる。この事を利用して我々は後に述べる如く k_1 及び k_2 を比較的正確に求める事が出来る。

3) 初壓の影響

初壓を變へた場合の實驗結果を第六圖に示す。この圖の示す意味は後に述べる。

4) 水分の影響

この接觸分解反應に對して水分は如何なる影響を與へるであらうか。之を調べるために前に述べた如くメタノールの脱水に特に注意したわけである。扨て水蒸氣を豫め反應容器に入れ觸媒に十分吸着せしめた後之にメタノールを加へて得た結果に就て述べる。この種の實驗はまだ今後待つべきものが多いが今迄に得たものに就て簡單

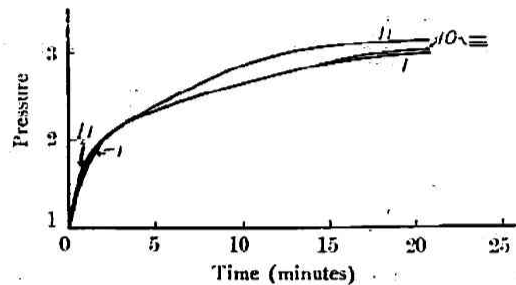


Fig. 6. 300°C {
Exp. No. 1, (CH₃OH)=70mmHg,
Exp. No. 10, (CH₃OH)=61mmHg
Exp. No. 11, (CH₃OH)=39mmHg

に報告する。第七圖及び第八圖は夫々 280°C 及び 300°C に於ける實驗結果である。肉太線は水蒸氣を加へない場合の曲線、細線は加へた場合の曲線である。圖の下の説明の處に示した水蒸氣の壓力は觸媒が十分水を吸着した時の平衡壓を示して居る。圖に示す壓力はいづれも全壓から水蒸氣の平衡壓を引去つた残りであり、メタノールの初壓を1として居る。第七圖に

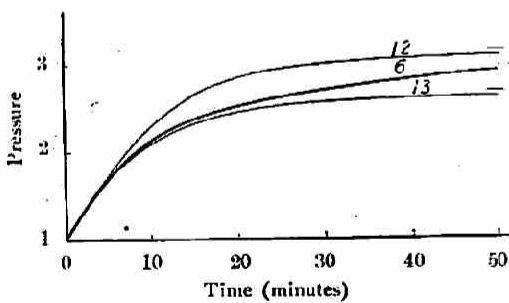


Fig. 7. 280°C {
Exp. No. 6, (CH₃OH)=76mmHg,
(H₂O)=0mmHg
Exp. No. 12, (CH₃OH)=53mmHg,
(H₂O)=23mmHg
Exp. No. 13, (CH₃OH)=56mmHg,
(H₂O)=21mmHg

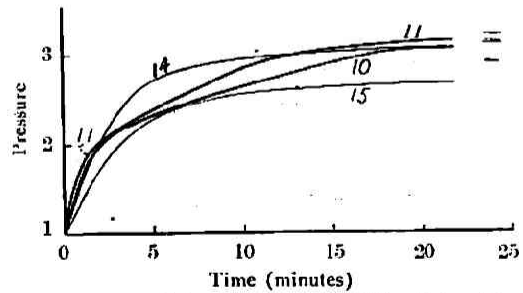


Fig. 8. 300°C {
Exp. No. 10, (CH₃OH)=61.4mmHg,
(H₂O)=0mmHg
Exp. No. 14, (CH₃OH)=56.0mmHg,
(H₂O)=21mmHg
Exp. No. 11, (CH₃OH)=39.0mmHg,
(H₂O)=0mmHg
Exp. No. 15, (CH₃OH)=40.2mmHg,
(H₂O)=37.3mmHg

於ては水の無い場合と行つた場合とでメタノールの初壓が大部違つて居るが第八圖の例ではメタノールの初壓が大體近いものが比較してある。水蒸氣が存在する時には終壓が3より遙に小なる場合がある。

考 察

1) 初圧の影響

本反応は一次の連続反応であると考へられて居る。若し之が本當ならば同一の温度に於て初圧を色々變へて實驗した場合に、壓力の單位として初圧を用うれば得られる壓力-時間曲線は同一形となり重り合ふ筈である。300°C に於ける實驗結果は第六圖に見られる如く大體に於て一致するが餘り良い一致とは言へない。今終壓を p_{∞} で、初壓を p_0 で表はした時、壓力が $p_0 + \frac{p_{\infty} - p_0}{4}$ になる迄に要する時間即ちメタノールが大體半減するに要する時間を圖より求めれば初壓 76mmHg の時は 0.74 分、61mmHg の時は 0.72 分、39mmHg の時は 0.60 分となる。もし一次反応ならば半減時間は初壓に無關係であるべきである。然るに實驗では初壓が大なる程半減時間が長くなる。之は反應生成物が多少の妨害作用を呈する爲か、或は壓力と吸着量とが正確に比例しない爲であると考へられる。本實驗の條件のもとではメタノール或はフォルムアルデヒドの壓力と吸着量との關係は如何なつて居るであらうか。之は吸着物が速に分解する爲に實測が困難であるが、この點に關しては G. F. Hüttig 及び H. Goerk³⁾ の研究結果は良い參考となる。彼等は その研究の中に於て酸化亜鉛に對するメタノールの吸着を測定して居る。その結果によれば 20°C に於ては吸着等温曲線は良く知られて居る如く S 字形であるが温度が上るに従て變形し、200°C に於ては原點の近くを通る直線に近い。又 H. Dohse 及び W. Kälberer⁴⁾ はボーキサイトによるプロピルアルコールの 135°C に於ける吸着等温曲線を與へて居るが、それを見ても割合に原點の近くを通る直線に近い。本實驗に於ては吸着媒が上記のものとは違ふけれども、温度が遙に高いから恐らく吸着等温曲線は低壓の部分を除けば直線に近く又その延長も原點の近くを通るであらう。併し低壓の部分ではやはり壓力の割合に吸着量は大きであらう。この事はメタノールの半減時間が初壓の小なる時に小である一つの原因ではないかと考へられる。又後述の如くフォルムアルデヒドの分解速度恒数は初壓が小なる程大であるが、之も恐らく同様な原因によるものであらう。活性中心が一種でない事も原因の一つかもしれない。

2) 反應速度恒數

前記の如くメタノールの半減時間は初壓によつて多少變るが一分子反應と見做しても大過ないであらう⁵⁾。この事は後に述べる如く斯様な假定のもとに求めた反應速度恒數を用ひて計算した結果とカタロメーターによる分析結果とがよく一致する事によつて支持される。

故に半減時間 τ と速度恒數 k との間には次の如き關係が成立する。

3) G. F. Hüttig u. H. Goerk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **231**, 249 (1937).

4) H. Dohse u. W. Kälberer, *Z. physikal. Chem.*, **5**, 131 (1929).

5) 二次反應であつても反應生成物による抑制作用がある時には半減時間は初壓に無關係となる。併し壓力-時間曲線の形から本反應は二次の抑制型反應でない事が推定される。

$$\tau = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (7)$$

壓力が $p_0 + \frac{p_\infty - p_0}{4}$ になるに要する時間をメタノールの半減時間 τ_1 とし、之より k_1 を求むれば第一表の如くなる。

Table I

Exp. No.	Temp. (°C)	Initial Pressure (mmHg)	τ_1 (minutes)	k_1	mean	k_2	mean
1	200	76	0.76	0.91	} 0.933	0.094	} 0.116
2	300	76	0.66	1.05		0.138	
3	200	78	0.82	0.84		0.115	
4	230	71	1.27	0.543	} 0.533	0.0721	} 0.0658
5	230	75	1.32	0.523		0.0594	
6	230	76	3.43	0.199	} 0.205	0.0246	} 0.0381
7	280	79	3.28	0.211		0.0415	
8	270	75	6.00	0.115	} 0.118	0.0254	} 0.0239
9	270	81	5.70	0.121		0.0323	

300°C に於ては反應速度が大である爲に τ_1 の測定が他の場合に比して不正確となるのは止むを得ない。

フォルムアルデヒドの分解反應の速度恒數 k_2 は次の如くして求める。今本反應が一次の連続反應であると云ふ假定が正しいものとする。又簡單の爲に終壓は初壓の 3 倍であるとする。扨て (3) 式を積分すれば周知の如く

$$x = 1 - e^{-k_1 t} \quad (8)$$

$$y = \frac{k_1(1 - e^{-k_2 t}) - k_2(1 - e^{-k_1 t})}{k_1 - k_2} \quad (9)$$

となる。又反應中に於ける全壓 p は初壓を 1 とすれば

$$p = (1 - x) + 2(x - y) + 3y$$

即ち

$$p = 1 + x + y \quad (10)$$

で與へられる。扨て反應の後半期に於ては x は大體 1 と見做し得ると假定すれば (10) 式は反應後半期に於ては

$$\begin{aligned} p &= 2 + y = 2 + \frac{k_1(1 - e^{-k_2 t}) - k_2}{k_1 - k_2} \\ &= 3 - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。終壓を p_∞ とすれば $p_\infty = 3$ であるから近似的に次の如く書ける。

6) カタロメーターの分析結果によれば全壓が初壓の 2 倍になつた時には x は大體 0.9 であり、それ以後に於ては x は尙更 1 に近いからこの假定が正しい事がわかる。

$$p_{\infty} - p = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \quad (12)$$

従て

$$\log (p_{\infty} - p) = \log \frac{k_1}{k_1 - k_2} - \frac{k_2}{2.30} t \quad (13)$$

即ち上記の假定が正しければ $\log (p_{\infty} - p)$ と t とは反応の後半期に於ては直線關係を有し、且その直線の傾斜から k_2 が求められる筈である。各温度に於ける實驗結果よりこの關係を求め圖示すれば第九、十、十一、十二圖を得る。圖中の數字は實驗番號を示す。但し第十一圖に於ける下方の二本の曲線は水蒸氣を加へた場合であつて之は後に説明する。之等の圖を見れば豫期せる如く反応の後半期に於ては直線關係を得る事

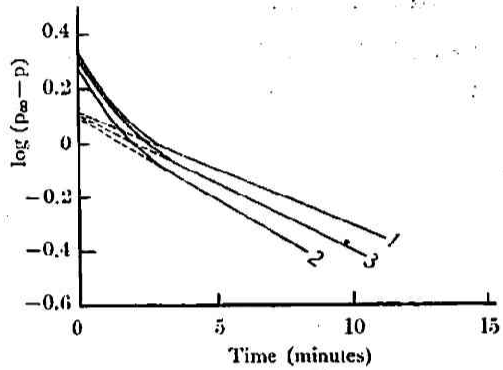


Fig. 9. 300°C

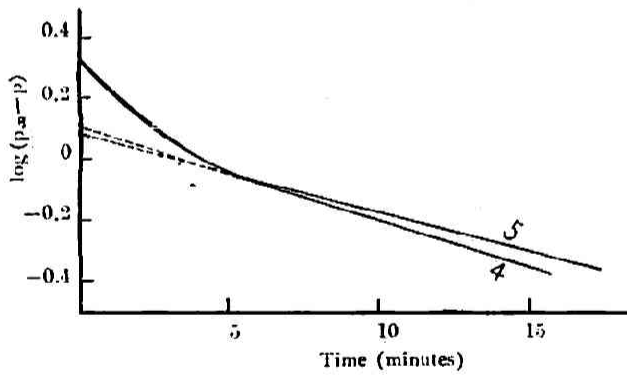


Fig. 10. 230°C

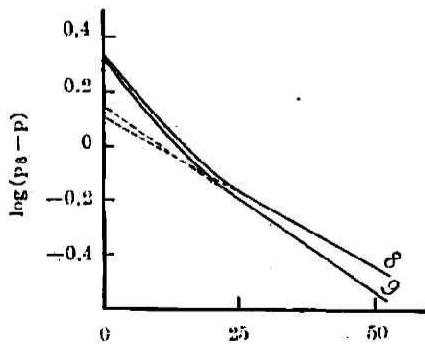


Fig. 12. 270°C

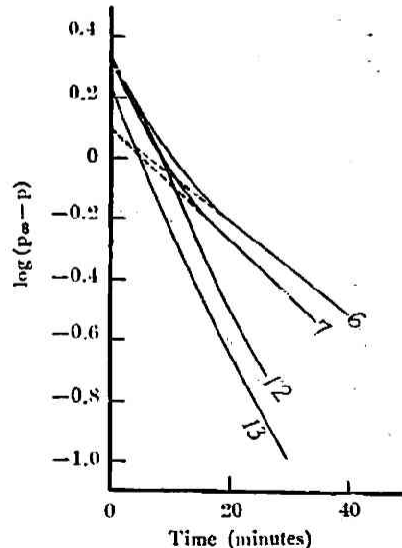


Fig. 11. 280°C

がわかる。但し反應終了の附近に於ては前に述べた如く反應物質と生成物質との吸着量の相違や、吸着量と壓力の非直線的關係等により理論との一致が悪くなるから分解が約80%に至るまでの曲線の部分に就て上記の關係を求めたのである。⁷⁾ 之等の直線部分から求めた k_2 の値を第一表の第六行に示す。

次に(13)式に於て $t=0$ とすれば $\log(p_\infty - p) = \log \frac{k_1}{k_1 - k_2}$ となる。即ち第九、十、十一、十二圖の直線部分を破線で示せる如く延長して縦軸と交る點を求めれば $\log \frac{k_1}{k_1 - k_2}$ を得る筈である。斯くして求めた $\frac{k_1}{k_1 - k_2}$ と、第一表の k_1 及び k_2 より計算した $\frac{k_1}{k_1 - k_2}$ とを比較の爲に第二表に示す。280° 及び 270°C の實驗に於ては兩者がよく一致して居る。

Table II.

Exp. No.	Temp. (°C)	$\frac{k_1}{k_1 - k_2}$ (obtained from figs ⁸⁾ , mean	$\frac{k_1}{k_1 - k_2}$ (calculated with the values of k 's in Table I), mean
1	300	1.28	1.12
2	300	1.22	1.15
3	300	1.25	1.16
4	290	1.30	1.16
5	290	1.22	1.13
6	280	1.23	1.22
7	280	1.23	1.24
8	270	1.28	1.28
9	270	1.41	1.26

次に初壓を變へた實驗に就て(13)式により $\log(p_\infty - p)$ と t との關係を求めて圖示すれば第十三圖の上方の三本の曲線を得る。壓力が小であるほど k_2 が大である事、及び一つの實驗に於ても反應が進行するにつれて k_2 が大になる傾向がある事がよくわかる。之の原因は恐らく脚注7)に述べたものと同様であらう。

3) 理論曲線

反應中に於ける全壓 p は初壓を1とすれば

$$p = 1 + x + y \quad (10)$$

で與へられる事は既に述べた。この式に於て x 及び y は夫々(8)式及び(9)式で

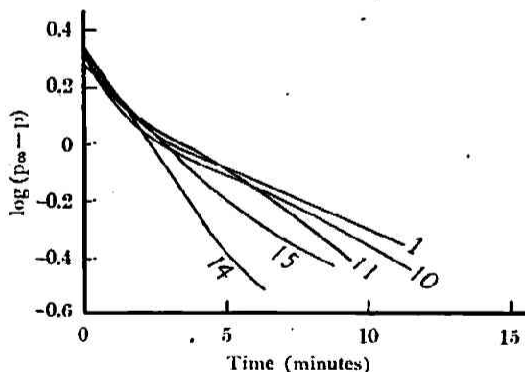


Fig. 13. 300°C
 Exp. No. 1, (CH₃OH)=76.0mmHg
 Exp. No. 10, (CH₃OH)=61.4mmHg
 Exp. No. 11, (CH₃OH)=39.0mmHg
 Exp. No. 14, (CH₃OH)=56.0mmHg,
 (H₂O)=21mmHg
 Exp. No. 15, (CH₃OH)=40.2mmHg,
 (H₂O)=37.3mmHg

7) 反應の終期近くまで求めると直線關係から次第にづれて來て曲線となりその上の各點に於ける切線の傾斜は終期に近づく程大となる。之は吸着量と壓力の非直線的關係から豫期される傾向である。活性中心が一種類でないこと云ふ事も原因の一つであると考へられる。

表はされるものである。我々は今 k_1 及び k_2 を求める事が出来たのであるから(10)式によつて任意の時間に於ける p を計算する事が出来るわけである。併し(10)式をそのまま用うれば終壓 p_∞ は3となる。前に述べた如く本實驗に用いた觸媒は水素や一酸化炭素よりもメタノールをよく吸着するから終壓が初壓の3倍以上になるものと考へられる。そして此の吸着量の差の影響は反應の進行と共に大になる筈である。今この影響の大きさが生成せる水素及び一酸化炭素の量に比例するものと假定すれば次式が成立する。

$$p = (1+x+y) \left(1 + \frac{p_\infty - 3}{3} \frac{x+2y}{3} \right) \tag{14}$$

今 300°C に於ける k_1 及び k_2 の値として夫々その平均値 0.933 及び 0.116 を用ひ、 $p_\infty - 3 = 0.13$ の場合(即ち番號1の實驗に相當する場合)を(14)式で計算した結果と實驗値とを比較すれば第十四圖に示す如くなる。又第五圖に於ける×印は 270°C の實驗に於て終壓が 3.13 のもの即ち實驗番號8のものに對して計算した理論値を與へて居る。いづれの場合に於ても實驗値と理論値が良く一致して居る。

扱て k_1 及び k_2 の値がわかつたから我々は $(1-x)$ 即ちメタノールの量が時間的に如何に變化するかを(8)式により理論的に計算する事が出来る。同様にしてフォルムアルデヒドの量

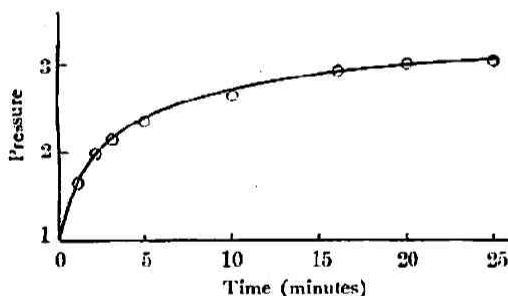


Fig. 14. Theoretical p-t Curve (300°C). Points marked \circ represent experimental values.

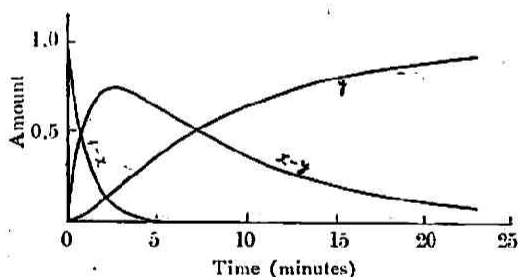


Fig. 15.

を表はす $(x-y)$ 及び一酸化炭素の量を表はす y と時間の關係を(8)及び(9)式により計算する事が出来る。第十五圖は 300°C の場合について之等の計算結果を圖示したものである。

扱て之等の理論的曲線から得られる結果とカカロメーターによつて得た分析結果を比較してみやう。先づ壓力が初壓の2倍になる迄に要する時間を第十四圖の理論曲線より求むれば 2.05 分である。次に第十五圖に於て 2.05 分の時の $1-x$ 、 $x-y$ 及び y を求むれば

$$\left. \begin{aligned} 1-x &= 0.147 \\ x-y &= 0.735 \\ y &= 0.120 \end{aligned} \right\} \tag{15}$$

となる。之は理論値であつてカカロメーターによる分析とは全然無關係であるにかゝりならず

(6)式で與へられた實驗値と割合によく一致して居る。この事は我々の假定即ち本反應が一次の連続反應であると云ふ假定が正しい事の一つの支持となる。

4) 活性化熱

第一表の k_1 及び k_2 の値より直ちにメタノール及びフォルムアルデヒドの接觸分解反應の見掛けの活性化熱 E_1 及び E_2 を求める事が出来る。 $\log k$ と $1/T$ との関係は第十六及び第十七圖の如くなる。之より見掛けの活性化熱を求むれば E_1 は 43 kcal, E_2 は 30 kcal となる。

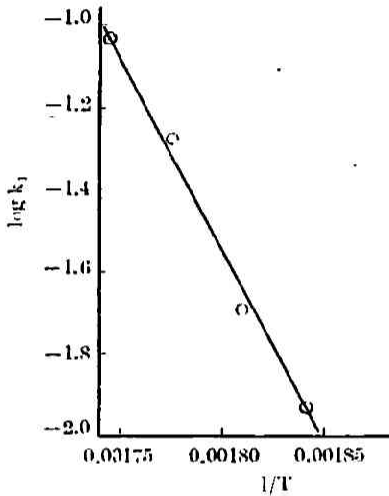


Fig. 16.

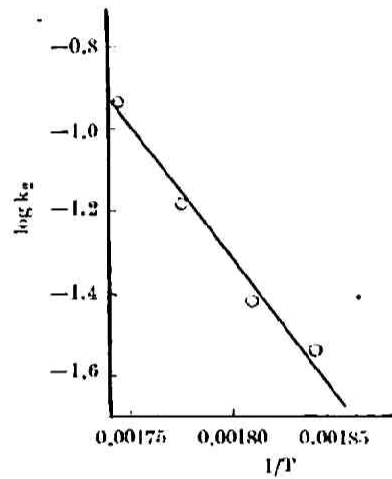


Fig. 17.

メタノールの分解反應も、フォルムアルデヒドの分解反應も分解生成物によつて大した抑制作用を受けないと考へられるから眞の活性化熱は上記のものから反應物質の脱着熱だけ大であると考へる事が出来る。Fletcher に依ればメタノールの均一系熱分解の場合の活性化熱は第一段の反應に對しては 68 kcal であり⁸⁾、第二段のフォルムアルデヒドの分解に對しては 44.5 kcal であつて⁹⁾ やはり第二段の反應に對する活性化熱の方が小である。之に反し酸化亜鉛を觸媒とせる場合には H. Dohse¹⁰⁾ に依れば第一段の活性化熱は 22.5 kcal であり、第二段に對するものは 35 kcal である。

5) 水の影響

第七圖及び第八圖を見れば水蒸氣がある場合にはメタノールの分解の様子が乾燥せる場合と少し違つて居る事に氣付くが、この點は $\log(p_0 - p)$ と t との関係 ((13)式參照) を圖示してみれば更に明瞭となる。第13圖及び第11圖の下の二本の曲線は之を示す。第13圖の曲線 10

8) C. J. M. Fletcher, *Proc. Roy. Soc., A* 147, 119 (1934).

9) C. J. M. Fletcher, *ibid.*, A, 146, 357 (1934).

10) H. Dohse, *Z. physikal. Chem. B*, 8, 159 (1930).

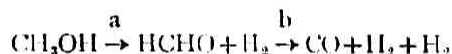
及び11はメタノールを十分乾燥せる場合、14及び15はメタノールの初壓は夫々10及び11に近いけれども、豫め水蒸氣を入れた場合である。曲線14及び15に於ては初めの部分が大體直線となり10及び11とは様子が違ふ。又後半の部分は多少曲るがその曲り方が10や11とは反對である。第11圖の280°Cの場合の例でも同様な現象が見られる。同圖に於て曲線12及び13は水蒸氣を加へた場合、6及び7は加へない場合である。

水蒸氣を加へた場合には $\log(p_{\infty}-p)-t$ 曲線が初めから略々直線になる。之の本當の原因は更に研究を重ねなければわからないけれども、水が觸媒に吸着して居る時にはメタノールの分解速度よりもフォルムアルデヒドの分解速度が大であるか、或は極端な場合としてメタノールが一舉に一酸化炭素と水素に分解するものとすれば一應説明される。併しながらこの點に關しては今後の研究を待たなければ確かな事が言へない。

總 括

1) 酸化亜鉛-酸化クロム混合觸媒によるメタノールの分解反應を靜的方法によつて研究した。

2) 本反應が従來想像されて居た如く



なる一次の連続反應であると假定すると實驗結果が良く説明される。即 a 及び b なる反應の速度恒數 k_1 及び k_2 の値を求め、之を用ゐて計算した各種の理論値がよく實驗値と一致する。

3) a 及び b なる反應の見掛けの活性化熱を求めた。a なる反應に對しては約 43 kcal を、b に對しては 30 kcal なる値を得た。

4) 本反應に對する水蒸氣の影響をしらべた。

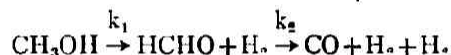
終りに臨み終始御懇篤な御指導を賜はつた恩師堀場信吉先生に深厚なる謝意を表する。尙研究費の一部は帝國學士院の援助に依つた。附記して感謝の意を表する。

DECOMPOSITION OF METHANOL WITH ZINC-CHROMIUM OXIDE CATALYST.

By MIKIO TAMURA and SYOJI SHIDA.

(Abstract)

The decomposition of methanol with zinc-chromium oxide was studied by static method, spring manometer of Pyrex glass being used (Fig. 1). The catalyst contained 25% of chromium when expressed as atomic percent based on total metal. Besides the pressure change, the ratio $[CO]:[H_2]$ in the midst and the end of the reaction were determined with a katharometer. The course of the pressure-time curve and the results of the analysis with the katharometer can be satisfactorily accounted for, if it is assumed that the decomposition reaction of the methanol is of consecutive first order and that formaldehyde is formed intermediately.



The experimental results also indicated that side reactions could be neglected in the present case. The values of velocity constants obtained at 300° , 290° , 280° and $270^\circ C$ are given in Table I. The apparent heats of activation were calculated to be 43 kcal and 30 kcal for the decompositions of methanol and formaldehyde respectively. According to Fletcher, the homogeneous decompositions of methanol and formaldehyde have activation energies of 68 kcal and 44.5 kcal respectively.

Figs. 2-6 give pressure-time curves, initial pressures being taken as unit. Final pressures are usually larger than 3, presumably because of the larger adsorption capacity of the catalyst for methanol than for the final product, hydrogen and carbon monoxide. Figs. 9-13 indicate the relation between $\log(p_\infty - p)$ and time t , p_∞ being the final pressure.

If k_2 is far larger than k_1 , or if methanol decomposes directly into hydrogen and carbon monoxide, the $\log(p_\infty - p)$ - t curve should be a straight line. Since the reaction is consecutive and k_1 is larger than k_2 , only the latter half of the curve is straight. Simple theoretical consideration leads to the result that the latter half can be represented by eq. (13) which gives a straight line. Thus the values of k_2 can be calculated from the slope of this straight line. As k_1 is considerably larger than k_2 , the time of half-change of methanol τ_1 can be considered to be nearly equal to the time which the pressure takes to become $1 + \frac{p_\infty - 1}{4}$. Then k_1 's can be obtained using the relation

$$k_1 = \frac{1}{\tau_1} \ln 2. \quad (7)$$

k 's in Table I were thus obtained. From the eq. (13) we see that extrapolating the straight part of curves in Figs. 9-12 the values of $\frac{k_1}{k_1 - k_2}$ can be obtained. In Table II these values

are compared with those calculated using the values of k 's in Table I.

Theoretical consideration leads to the conclusion that the pressure-time curve can be represented by eq. (14), in which x and y are such as given by eqs. (8) and (9). Fig. 14 gives the theoretical curve for 300°C and experimental results, marked \circ , at the same temperature. Points marked \times in Fig. 5 are those obtained by the eq. (14) for 270°C , and fall near the experimental curve. The amount of methanol, $(1-x)$; that of formaldehyde, $(x-y)$; and that of carbon monoxide, y ; — all of them in the midst of the reactions (i.e. when pressure became twice the initial pressure) were calculated using the eqs. (8) and (9). These values were compared with the results of the analysis by the katharometer (compare eqs. (15) and (6)).

The effect of water vapour was studied. The result was obtained which hint at the possibility of neglecting the intermediate formation of formaldehyde in the presence of water vapour. But further investigation is necessary to ascertain this point.

*The Laboratory of Physical Chemistry,
Tokyo University of Engineering.*

(June 15, 1942)