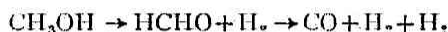


銅觸媒の物理化学的研究 (第五報)

還元銅によるメタノールの分解

長谷川 繁夫

アルコール合成に最適なる觸媒及び條件を、その分解反應の研究より求めるために、既に多數の研究が行はれてゐる¹⁾。然しその大部分は工業的の目的の爲に行はれたものであり、従つて流動法によるもの多く、又それに使用される觸媒も主として混合觸媒であり、従つてその分解機構に關しては餘り知られて居らず、その研究も僅かである²⁾³⁾。メタノールの分解は



の如く、一旦フォルムアルデヒドと水素とに分解し、前者は更に一酸化炭素と水素とに分解するものとされてゐる。

本研究は此の反應の機構を明かにする目的を以て、アルコール脱水素反應の代表的觸媒なる還元銅を使用し、靜的方法によつてメタノールの分解速度を測定した。

實驗材料

メタノール. 市販メタノールを Hartley and Raikes⁴⁾ の方法で精製した。即ち約 1m の高さの Hempel 蒸溜塔にて數回分溜し、之を Al-アマルガムと共に沸騰して脱水し、再び蒸溜して得たものを真空中にて二回分別蒸溜して用いた。

還元銅. 觸媒として用ひられる還元銅には種々のものがあるが、本實驗に於ては沈澱法によつて得た酸化銅を水素にて還元したものを用いた。即ち 1N メルク製硝酸銅溶液を沸騰し乍ら、之に 1N 苛性加里を滴加して得る沈澱を、傾瀉法にて十數回洗滌濾過し、更に濾紙上にて洗滌して K^+ 及び NO_3^- を檢しない迄にする。之を約 100°C にて乾燥し、粉碎して 150 目篩以下として貯藏する。斯くして得た酸化銅を 0.5g 取

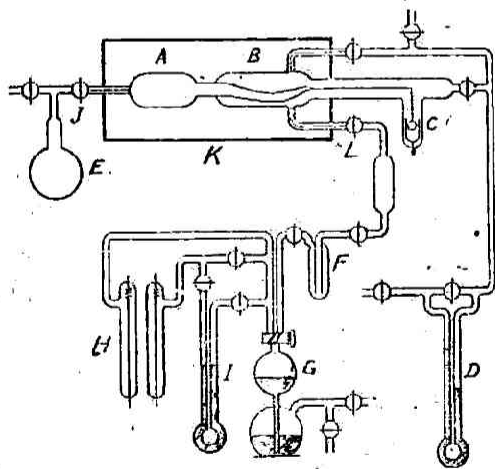


Fig. 1. Apparatus.

- 1) 例 S. Berkman, J. C. Morell and G. Egloff, *Catalysis Inorganic and Organic*, p. 715, New York, 1941; 柴田勝太郎, “メタノール合成”, 觸媒化學講座第4巻; 江口孝, “メタノール及ホルマリン”, 共立社, 昭和16年。
- 2) H. Dohse, *Z. physik. Chem.*, **B**, 8, 159 (1930).
- 3) 田村幹雄及志田正二, 本誌, 16, 71 (昭和17年)。
- 4) H. Hartley and H. R. Raikes, *J. Chem. Soc.*, 127, 524 (1925).

り、反応管中に封入し、約 280°C にて一晝夜水素を通じて還元したものを用ひた。

水素 少量の水酸化バリウムを含む20%苛性加里を電解し、飽和苛性加里、加熱白金石棉、五酸化磷上を通じて得たものである。

一酸化炭素 分解生成氣體中の一酸化炭素及び水素の混合比を決定する際の標準混合氣體を作るために必要である。之は 110°C 濃硫酸中に蟻酸を滴下し、發生する氣體を苛性加里、アルカリ性焦性沒食子酸、五酸化磷を通したものである。

實驗裝置及び方法

實驗裝置は第一圖に示す如きものである。反應容器は圓筒型パイレックス硝子管 A と、之に接続せる發條壓力計 B とより成つて居り、その容積は 79.6cc である。之に 0.5g の酸化銅を封入し、電氣爐 K にて 280°C に加熱して水素を通じ、約一晝夜還元したものを觸媒として用ひた。反應に際しては 280°C にて5時間排氣した後、2時間反應温度に保つ。試料のメチルアルコール蒸氣は瓦斯溜 E 中に適量を入れ、活栓 J を約1秒間開いて之を反應管中に導き、此の時を反應開始時刻とする。反應管中の壓力は發條の尖端に接続せる鏡 C の移動及び壓力計の外筒に接続せる水銀壓力計 D にて測定し、分解反應の進行の模様を追跡した。電氣爐 K の測定中の温度の變動は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であつた。

本實驗では反應が複雑であつて、生成物質の組成が一定でないから、壓力の測定のみによつては反應の追跡は不充分である。此のためには生成物質の組成を決定する必要がある。此の爲反應開始より適當な時間を経たる時、活栓 L を開いて反應氣體を反應管中より取出す。此の氣體をトラップ F にて液體空氣にて冷却し、凝結せずに残る一酸化炭素及び水素を G によりカロメーター H に送り、その組成を決定した⁵⁾。

カロメーターは 0.1mm の白金線約 25 cm を内徑約 3 cm の管中に張つたものである。その一方に標準として 2 mmHg の純水素、他方に之と等壓の混合氣體を入れて測定した。此の方法による正密度は本實驗の範圍内に於て0.5%以内であつた。

一實驗を終る毎に温度を 280°C に上げて數時間排氣したる後、此の温度に於て其の儘一夜放置したる後、實驗を繰返した。豫備實驗により、觸媒の活性度は實驗を繰返すに従つて次第に低下する事を知つたが、此の活性の低下は簡単な酸化乃至還元を行つただけでは回復されなかつた。之は後述の如く、反應生成物質の抑制作用によるものと思はれる。従つてその活性を出来るだけ一定とする爲、新しく作つた還元銅觸媒を 280°C にてメタノールを導入して反應を起さしめ、その儘約二晝夜放置して、生成物質による觸媒の毒作用を充分ならしめたものを用ひる様にした。かかる操作によつてその活性度は略々一定にすることが出来たが、連續使用に際しては尙多少の活性度低下は免れなかつた。

實驗結果

1) 200°C に於ける反應。

200°C に於て初壓を變化させて實驗を行つた。分解による壓力増加と時間との關係を第二圖に示す。壓力の増加は最初急激であるが、次第にその速度を減少する。若しメタノールが完

5) 窪川眞男, 本誌, 12, 90 (昭和13年)。

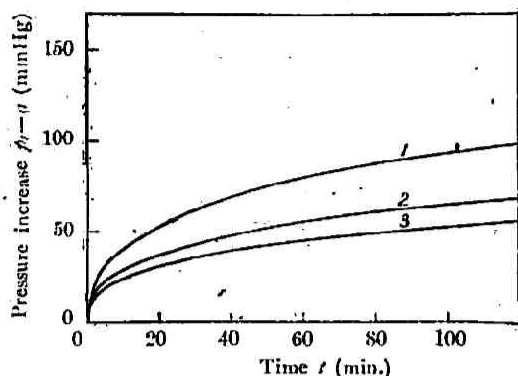


Fig. 2. The pressure increase with time at 200°C and different initial pressures.

Exp. No. 1, $a=93.6$ mmHg.

Exp. No. 2, $a=63.3$ mmHg.

Exp. No. 3, $a=48.2$ mmHg.

2) 反応氣體の分析.

本實驗に於ては、系の全壓を測定して反應の速度を追跡したのであるが、此の反應が(1)の如き二段に起る連続反應であるとすれば、全壓の測定のみでは、反應の進行状態を正確に知ることは出来ない。従つて反應氣體の分析によつて反應進行途上の水素と一酸化炭素との組成を定めた結果の一例を第三圖に示す。若しメタノールの分解が I のみ起るものとすれば、生

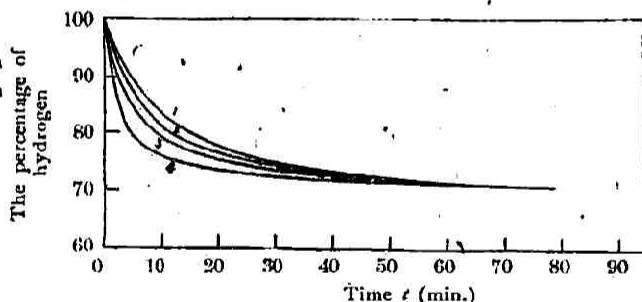
Fig. 3. The change in hydrogen composition of the hydrogen-carbon monoxide mixture with time.

Curve 1, 180°C.

Curve 2, 200°C.

Curve 3, 215°C.

Curve 4, 240°C.

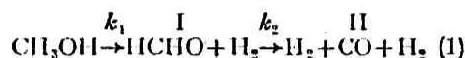


成物質中には一酸化炭素は含まれず、水素が100%となる筈であり、又メタノールの分解が I を經ずして直接 II を生ずるか、又は I により生じたフォルムアルデヒドが直に分解するものとすれば、水素の百分率は66.7%となるべきである。然るに實驗の結果は、第三圖の如く、水素の百分率は時間と共に100%より次第に小となり、66.7%へ漸近する。此の事は、I 及び II の反應の何れか他方に比べて非常に速かであると云ふ事はなく、觀察してゐる反應では、之等の二つの段階が共に相匹敵する速度を以て進行してゐることを示すものである。

一方、この分析の結果より、反應系中の一酸化炭素及び水素の壓力を計算することが出来る。今反應は(1)の如く進行し、副反應は全く起らないものとする。メタノールの初壓を a とし、 t なる時刻に於けるフォルムアルデヒド及び一酸化炭素の壓力を夫々 x, y とすれば、メタノール及び水素は夫々 $a-x-y, x+2y$ となり、而して測定する全壓 p_t は

$$p_t = (a-x-y) + x + y + (x+2y) = a + x + 2y$$

全に一酸化炭素と水素とに分解するものとすれば、終壓は初壓の3倍になる筈である。此處に行つた條件に於ては、分解速度は餘り大でなく、反應開始後約60~90分にて全壓が初壓の2倍となるが、之より一夜放置しても、全壓は初壓の3倍とはならなかつた。この事は



なる分解に於て、反應に與る物質の觸媒に對する吸着、(1)にて表されない副反應の生ずること及びこの條件に於て反應の速度が遅く途中にて反應が進行しなくなる等の理由によるものであらう。

となる。一方分析により水素と一酸化炭素との比 m を知ることが出来る。即ち

$$\frac{(\text{CO})}{(\text{H}_2)} = m = \frac{y}{x+2y} = \frac{y}{p_1-a}$$

$$\therefore y = m(p_1 - a)$$

従つて x をも求めることが出来る。今 200°C にて、 $a=93.6$ mm の場合について、メタノール ($a-x-y$)、ホルムアルデヒド (x)、一酸化炭素 (y) の量の時間的變化の様を第四圖に示す。メタノール及び一酸化炭素は一樣に減少又は増加するが、ホルムアルデヒドの量は最初増加した後最大となり、再び減少することが判る。

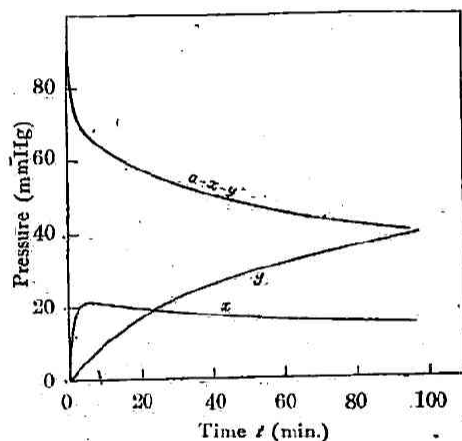


Fig. 4. The pressure change of methyl alcohol $a-x-y$, formaldehyde x and carbon monoxide y .

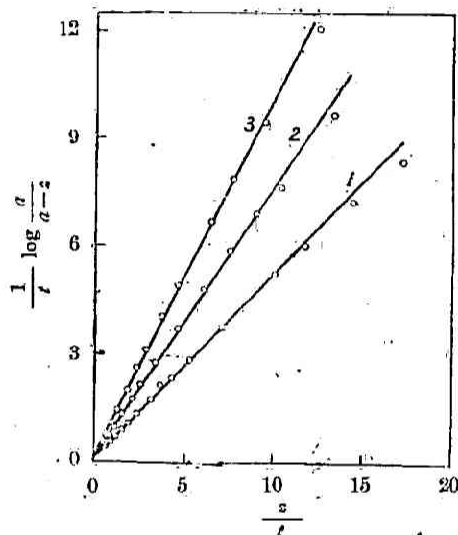


Fig. 5. $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-z} \sim \frac{z}{t}$ relation.
Exp. No. 1, $a=93.6$
Exp. No. 2, $a=63.3$
Exp. No. 3, $a=48.2$ } 200°C .

3) 反應速度式.

今 $x+y=z$ と置くと、此の反應は

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \frac{a-z}{z^n} \quad (2)$$

にて表すことが出来る。茲に k_1 は反應速度恒數、 n は1より大なる恒數である。此の式を積分すれば、

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-z} &= \frac{n}{a} \cdot \frac{z}{t} + \frac{k_1}{a^n} \\ \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-z} &= \frac{0.4343 n}{a} \cdot \frac{z}{t} + \frac{0.4343 k_1}{a^n} \end{aligned} \quad (3)$$

となり、 $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-z}$ と $\frac{z}{t}$ とは直線關係となる筈である。200°Cに於ける反應に就いて

Table I. The values of retardation exponent and velocity constants for the reactions at 200°C with various initial pressures.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	Initial pressure a (mmHg)	n	k_1	$x_{\max}$	$(x+y)_{\max}$	k_2
1	200	93.6	1.11	0.355	21.2	27.5	1.11
2	"	63.3	1.10	0.353	15.2	19.4	1.02
3	"	48.2	1.12	0.353	13.2	15.5	0.90

此の關係を示したものが第五圖である。圖に見る如く、反應の初期(約3分迄)を除いてよく上の式が適用されることが判る。此の直線の傾斜より n を得、更に k_1 なる速度恒數を求めたものが第一表である。同一の温度に於ては n 及び k_1 は初壓に無關係なる値をとることが判る。

4) 反應温度の影響.

初壓を略々一定して反應温度を180, 200, 215, 240°C に變化させて行つた場合の壓力増加と時間との關係を第六圖に示す。その $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ と $\frac{z}{t}$ との關係は第七圖の通りであつて、此の温度範圍に於てすべて (2) なる速度式が成立つことが判る。而して n 及び k_1 の値を第二表に示す。此の場合反應速度が上昇すると、 n 及び k_1 は共に大となることが認められる。

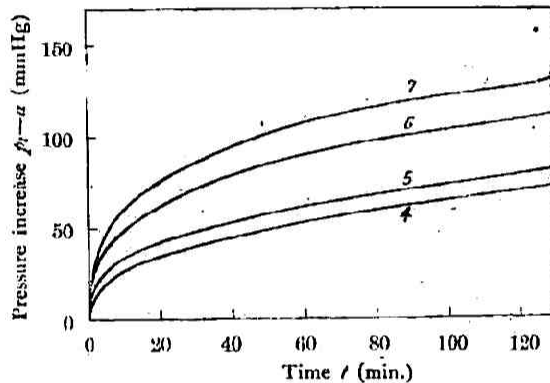


Fig. 6. The pressure increase with time at different temperatures.

Exp. No. 4, $a=95.0$ mmHg, 180°C,Exp. No. 5, $a=92.9$ mmHg, 200°C,Exp. No. 6, $a=97.0$ mmHg, 215°C,Exp. No. 7, $a=98.0$ mmHg, 240°C.

5) 添加せる水素の影響.

分解速度に對する反應生成物質の影響を見るために、豫め水素を添加したメタノールに就いて行つた結果を第八圖に示す。此の場合メタノールの分壓を略々一定とし、之に對する水素の量を變化させたのであるが、圖に見る如く、その速度は反應の開始と共に抑制され、水素の量が大である程速度は小となる。

Table II. The values of retardation exponent and velocity constants for the reactions at different temperatures.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	$\frac{1}{T}$	Initial pressure a (mmHg)	n	k_1	$\log k_1$	$x_{\max}$	$(x+y)_{\max}$	k_2	$\log k_2$
4	180	2.208×10^{-3}	95.0	1.06	0.115	1.0607	16.1	21.4	0.526	1.7210
5	200	2.114×10^{-3}	92.9	1.08	0.207	1.3160	18.8	21.7	1.049	0.0108
6	215	2.049×10^{-3}	97.0	1.12	0.322	1.5079	23.7	30.2	1.739	0.2403
7	240	1.949×10^{-3}	98.0	1.13	0.553	1.7427	22.3	30.4	2.979	0.4741

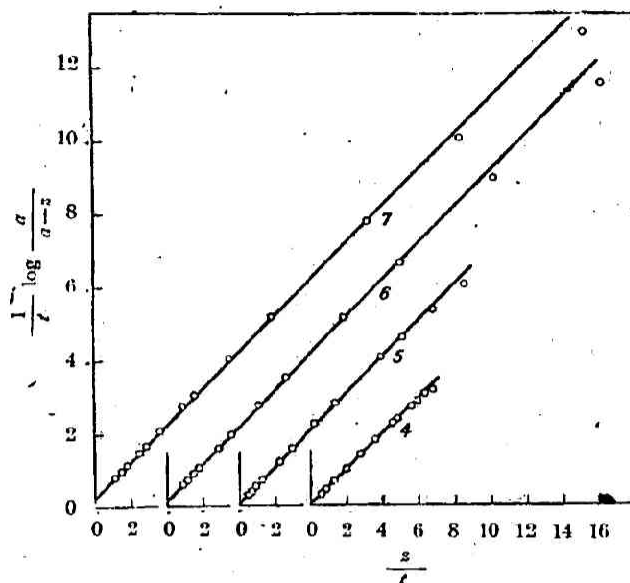
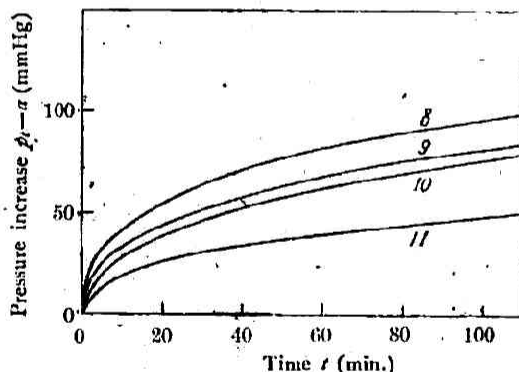
Fig. 7. The $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-s} \sim \frac{s}{t}$ relation.Exp. No. 4, $a=95.0$ mmHg, 180°C ,Exp. No. 5, $a=92.9$ mmHg, 200°C ,Exp. No. 6, $a=97.0$ mmHg, 215°C ,Exp. No. 7, $a=98.0$ mmHg, 240°C .

Fig. 8. The effect of added hydrogen.

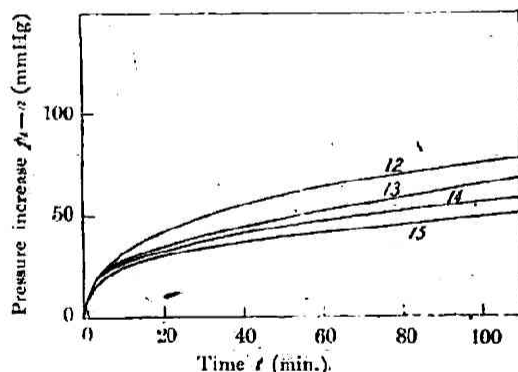
Exp. No. 8, $\text{CH}_3\text{OH}=97.5$ mmHg,Exp. No. 9, $\text{CH}_3\text{OH}=97.0$ mmHg, $\text{H}_2=39.3$ mmHg,Exp. No. 10, $\text{CH}_3\text{OH}=97.4$ mmHg, $\text{H}_2=64.5$ mmHg,Exp. No. 11, $\text{CH}_3\text{OH}=95.6$ mmHg, $\text{H}_2=82.5$ mmHg.

Fig. 9. The effect of added carbon monoxide.

Exp. No. 12, $\text{CH}_3\text{OH}=96.0$ mmHg,Exp. No. 13, $\text{CH}_3\text{OH}=96.0$ mmHg, $\text{CO}=24.9$ mmHg,Exp. No. 14, $\text{CH}_3\text{OH}=95.9$ mmHg, $\text{CO}=51.4$ mmHg,Exp. No. 15, $\text{CH}_3\text{OH}=93.6$ mmHg, $\text{CO}=67.5$ mmHg.

6) 添加せる一酸化炭素の影響.

同様な実験を一酸化炭素を添加した場合について行つた結果が第九圖である. この圖より, 一酸化炭素の添加によつて, 反應は同様に抑制されることが認められるが, 然し水素の場合と異り, 添加の影響の現れるのは反應開始より數分後であつて, それ迄は一酸化炭素を添加しない時と同一の速度で進行する. 但し此の場合にも, 一酸化炭素の量が大なる程抑制は強く現れる.

考 察

メタノールの分解反応は複雑であつて、主反応としてよく起るのは脱水素反応と脱水反応とであるが、其の他副反応として種々の反応が起るものである。而して脱水素反応と脱水反応とは、之に用ひる觸媒により異り、茲に用ひた如き還元銅は代表的な脱水素反応觸媒と考へられてゐる⁷⁾。又本實驗に於ける反應温度は普通に行はれるよりも低温であり、従つてその副反応の伴ふ事も少いと考へられ、主として(1)なる脱水素反応のみが起つてゐるものと思はれる。

反應氣體中の水素及び一酸化炭素の組成を時間的に分析することにより、此の反應が(1)なる連続反應であることを認めたのであるが、此の事は既に從來の研究によつても報告されてゐる處である。而してそれらの場合、すべて反應は一次の連続反應であるとして取扱ひ、よく實驗結果を説明し得たのである^{2), 3)}。然るに本實驗に於てはその速度は從來と異り、(2)なる速度式で與へられることを確めたのである。

今此の接觸反應に對して普通に考へられる如く、Langmuir-Hinshelwood の理論が適用されるものとすれば、フォルムアルデヒド及び一酸化炭素の生成速度は次式により表される。

$$\frac{dx}{dt} = k_1' \frac{a-x-y}{1+b_1(a-x-y)+b_2x+b_3y+b_4(x+2y)} - \frac{dy}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2' \frac{x}{1+b_1(a-x-y)+b_2x+b_3y+b_4(x+2y)} \quad (5)$$

茲に b_1, b_2, b_3, b_4 は夫々メタノール、フォルムアルデヒド、一酸化炭素、水素の吸着係數である。

(2)によつて與へられる反應速度式は、此の反應が反應生成物質のために抑制せられるものであることを暗示してゐる。既に述べた如く、反應を繰返すと觸媒の活性度が次第に低下し、而も簡単な方法では回復しないことを見たが、此の事實も亦反應生成物質による抑制作用の實驗的な證據と考へられる。従つて今の場合メタノールの吸着が他のものに比して弱いと考へなければならぬ。還元銅に對するメタノールの吸着の強さについては何も判らないが、從來金屬酸化物の觸媒に於けるメタノールの分解反應が、一次の連続反應であるとして導かれた事より、之等觸媒に對する吸着が餘り強くないと考へられる。勿論之等はその條件も觸媒も異なるものではあるが、今の場合にもメタノールの吸着は餘り強くないものと考へる。反應によつて生ずる水素の抑制作用は既に見た如く強く現れ、而して此の事は生成した水素が觸媒表面に強く吸着される結果であらうと思はれる。一酸化炭素も同様に抑制作用を示すが、水素の作用が反應開始と同時に現れるに反し、一酸化炭素の作用の現れるのは緩かである。然し一酸化炭素によつても相當な抑制作用があるのであるから、一酸化炭素の吸着が必ずしも弱いものであると云ふ事は出来ない。Griffin⁸⁾によれば、0°C に於て還元銅による水素及び一酸化炭素の吸着は大體同一の程度であると云はれる。假りに水素及び一酸化炭素の吸着の強さが同一の程度であるとしても、筈の第八、九圖を比較すれば、少く共水素の吸着速度は速かであるが、一酸化炭素の吸着速度は遅いとする事が出来る。又第四圖より明かな如く、一酸化炭素の量は特に反

7) G. B. Schwab, II, S. Taylor and R. Spence, *Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics*, p. 267, New York, 1937.

8) C. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1206 (1935).

應の初期に於て水素の量に比して小である。この結果反應の初期に於て既に強く水素の吸着が起り、一酸化炭素の占めるべき活性中心をも蔽ひ、後に到つて多量の一酸化炭素を生じて、一旦吸着した水素は追ひ出される事がないと考へることが出来る。フオルムアルデヒドは水素と共に反應の初期に於て著しく生ずる。その還元銅への吸着については不明であるが、水素と同程度であると考へても差支へないであらう。

以上の結果より $b_2 \approx b_1$ とし、之に對して b_1, b_2 及び 1 を無視すれば、(4)は

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1' \frac{a-x-y}{2b_2(x+y)} - \frac{dy}{dt} \\ \frac{d(x+y)}{dt} &= k_1' \frac{a-(x+y)}{2b_2(x+y)}\end{aligned}$$

となる。 $x+y=z$ と置けば、

$$\frac{dz}{dt} = k_1' \frac{a-z}{z} \quad (6)$$

然るに窪川氏⁹⁾によれば、(6)は觸媒の活性中心の活性度がすべて一樣であるとした場合の速度式であつて、一般に種々の強さの活性中心のある場合には、

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_1 \frac{a-(x+y)}{(x+y)^n} \quad (7)$$

又は

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \frac{a-z}{z^n} \quad (2)$$

にて表されるべきである。茲に n は 1 より大なる恒數であり、 k_1 は (1) の第一段の反應の速度恒數である。同一温度に於て初壓を變化させて行つた結果は、第一表の如く、 k_1 及び n が初壓に無關係な恒數として得られる。

反應の温度を變化させても、同様に (2) が適用される事は幾に見た通りである。此の場合抑制指數 n は温度の上昇と共に次第に大となる。此の事は既に窪川氏が指摘したことであつて、温度の上昇による不可逆吸着の増加に歸せられる⁹⁾。

次に (5) 及び (7) より第二段の一酸化炭素の生成速度として

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \frac{x}{(x+y)^n} \quad (8)$$

を得る。(7)を用ひて(8)を解けば、第二段の速度恒數 k_2 を得られる筈であるが、斯かる微分方程式の數値的な解を得ることは困難であつて、容易には行ひ得ない。然し k_2 の値は次の如くして求めることが出来る。(7)に(8)を代入すれば、

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 \frac{a-(x+y)}{(x+y)^n} - \frac{dy}{dt} \\ &= k_1 \frac{a-(x+y)}{(x+y)^n} - k_2 \frac{x}{(x+y)^n}\end{aligned}$$

9) 窪川眞男, 本誌, 11, 251 (昭和12年)。

一方第四圖に見る如く, x は最初時間と共に増大するが, ある點で最大となり, それ以後は再び減少する. 此の最大値を $x_{\max}$ とすれば, 此の點に於て $\frac{dx}{dt}=0$ である. 此の時の $x+y$ を $(x+y)_{\max}$ とすれば,

$$\frac{dx_{\max}}{dt} = k_1 \frac{a - (x+y)_{\max}}{(x+y)_{\max}^n} - k_2 \frac{x_{\max}}{(x+y)_{\max}^n} = 0$$

$$k_1 \{a - (x+y)_{\max}\} = k_2 x_{\max}$$

$$\therefore k_2 = k_1 \frac{a - (x+y)_{\max}}{x_{\max}}$$

従つて $x_{\max}$, $(x+y)_{\max}$, k_1 を知れば, k_2 を求めることが出来る. 斯くして求めたものが第一, 二表に於ける k_2 である.

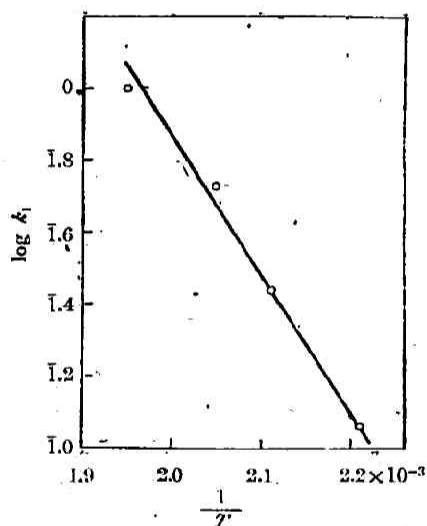


Fig. 10. The relation between $\log k_1$ and $\frac{1}{T}$.

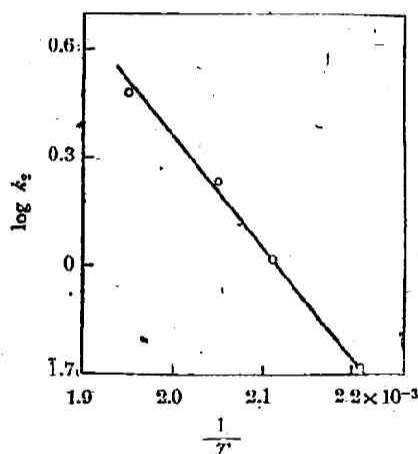


Fig. 11. The relation between $\log k_2$ and $\frac{1}{T}$.

メタノール及びフオルムアルデヒドの分解の見掛けの活性化熱 E_1 及び E_2 は第二表の k_1 及び k_2 の値より求められる. それ等の對數と $1/T$ との關係は第十圖及び第十一圖の如くなり, 之より

$$E_1 = 17.7 \text{ kcal} \quad E_2 = 14.0 \text{ kcal}$$

を得る. 之等の値は Fletcher による均一系反應¹⁰⁾, Dohse⁹⁾, 田村及び志田兩氏³⁾の酸化物を觸媒とせる場合に得られた値よりも遙かに小さいものである. 然し今の場合にも, Fletcher, 田村及び志田氏の場合と同様に, 第二段の反應に對する活性化熱の方が小である. Balandin und Bork¹¹⁾ は還元銅によるアルコールの脱水素反應を流動法にて測定し, アルコール及びアルデ

10) C. J. M. Fletcher, *Proc. Roy. Soc. A*, **146**, 357; **147**, 119 (1934).

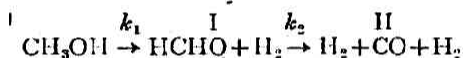
11) A. A. Balandin und A. Bork, *Z. physik. Chem. B*, **35**, 54, 73, 435, 443 (1936).

ヒドの吸着が同程度に起るものとして、吸着係数を含まぬ速度式を得、その反応の温度係数より眞の活性化熱として約 12 kcal なる値を得た。今の場合には反応生成物質が反応を抑制するのであるから、見掛けの活性化熱は眞の活性化熱よりも大となる筈である。茲に用いた觸媒に対するフオルムアルデヒド及び水素の吸着熱の大きさ及び眞の活性化熱は全く不明であるが、此處に得た値は大體無理のない程度のものではないかと思はれる。

以上に於ては、フオルムアルデヒド及び水素の吸着が、メタノール及び一酸化炭素に比して大であると假定して、反応速度式及び速度恒数を求めたのであつた。然し實際に斯かる機構が正しいか否かを決定するためには、上の如き假定が眞である事を更に詳細に確める必要がある。例へばフオルムアルデヒドを出発物質として同様な實驗を行つた場合、若し上の機構に従ふものとすれば、その分解速度は一定とならねばならぬ事になる。従つて本實驗の結果のみより得られた結論の正否を更に詳細なる實驗によつて明かにすることが今後に残された問題である。

要 約

1. 還元銅を觸媒として 180~240°C にてメタノールの分解速度を靜的に測定した。
2. 反應進行の途中に於ける反應氣體中の水素と一酸化炭素との組成を分析決定した結果、此の分解反應は從來報告された如く、



なる連續反應であると考へた。

3. 此の反應の第一段の反應速度式として

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \frac{a-z}{z^n}$$

が適用されることを認め、之より k_1 及び k_2 を求めた。

4. I, II の反應の活性化熱として 17.7 kcal 及び 14.0 kcal を得た。

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜つた 恩師堀場信吉先生に深甚なる謝意を表す。尙研究費の一部を文部省科學研究費に仰いだことを附記して感謝する。

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON COPPER CATALYST. (V)

The Decomposition of Methanol by Reduced Copper.

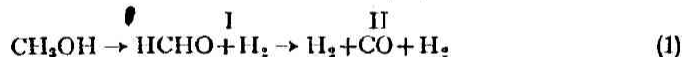
By SIGEO HASEGAWA.

(Abstract)

The present author measured statically the decomposition velocity of methanol by reduced copper. The catalyst used was prepared as follows: the copper oxide obtained by adding potassium hydroxide solution to that of cupric nitrate was reduced by introducing hydrogen at 280°C. for 24 hours.

The increase in the total pressure of the system in course of the decomposition was observed by means of a pyrex glass Bourdon gauge (Fig. 1), and the ratio of carbon monoxide to hydrogen produced in the midst of the reaction was determined by means of a katarometer at adequate intervals. The changes of the hydrogen component with time in the reactions at various temperatures are shown in Fig. 3.

The relation between the pressure increase and time of the reaction at 200°C. is shown in Fig. 2. The decomposition reaction of methanol has been regarded as such a consecutive reaction,



and in fact the above analytical results justify this view.

Let the initial pressure of methanol and the total pressure at the time t be represented by a and p_t respectively. If the pressure of formaldehyde and that of carbon monoxide at t are represented by x and y , then the pressures of methanol and hydrogen will be $a-x-y$ and $x+2y$ respectively. Accordingly, we have

$$p_t = (a-x-y) + x + y + (x+2y) = a + x + 2y.$$

On the other hand, the analytical results give

$$\frac{[\text{CO}]}{[\text{H}_2]} = m = \frac{y}{x+2y} = \frac{y}{p_t - a}.$$

Therefore, y at any time can be estimated, hence x . The changes of these pressures with time are shown in Fig. 4.

The reaction velocity can be expressed by

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \frac{a-z}{z^n}, \quad (2)$$

where $z = x + y$ and n is a constant greater than 1. Integrating equation (2), we have

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-z} = \frac{n}{a} \frac{z}{t} + \frac{k_1}{a^n} \quad (3)$$

In the case of the reaction at 200°C., the $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-z}$ plotted against $\frac{z}{t}$ is Fig. 5, which justifies equation (2). Then, n , the retardation exponent and k_1 , the velocity constant, are tabulated in Table I. Fig. 7 shows that the validity of equation (2) is also confirmed for the reactions at 180°, 200°, 215° and 240°C. (Fig. 6). n and k_1 obtained from Fig. 7 are given in Table II. The similar experiments with the methanol previously mixed with hydrogen or carbon monoxide are shown in Figs 8 and 9. Hydrogen produces a retarding effect soon after the start of reaction, while carbon monoxide does a little later. In both cases, however, the larger the amount added is, the greater the retardation is.

Suppose the theory of Langmuir-Hinshelwood is applicable to this reaction, then the following equations will be obtained for the two stages.

$$\frac{dx}{dt} = k_1' \frac{a-x-y}{1+b_1(a-x-y)+b_2x+b_3y+b_4(x+2y)} - \frac{dy}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2' \frac{x}{1+b_1(a-x-y)+b_2x+b_3y+b_4(x+2y)} \quad (5)$$

In view of the velocity formula (2), the adsorption of methanol is supposed to be weak, while taking into consideration of the retarding action of hydrogen and carbon monoxide and the effects of their amounts formed during the reaction, the adsorption of hydrogen is also supposed to be stronger than that of carbon monoxide. Furthermore, if it is assumed that the adsorption of formaldehyde is to be of the same order of magnitude with that of hydrogen, we have

$$\frac{dz}{dt} = k_1'' \frac{a-z}{z}$$

from (4). It may generally be regarded that there are many kinds of the active centres, and so the velocity formula (2) is obtained.

Let $(x+y)_{max}$ represent $x+y$ at the time when x becomes maximum in course of the reaction, then $\frac{dx_{max}}{dt} = 0$. Therefore

$$\frac{dx_{max}}{dt} = k_1 \frac{a-(x+y)_{max}}{(x+y)_{max}^n} - k_2 \frac{x_{max}}{(x+y)_{max}^n} = 0.$$

then
$$k_2 = k_1 \frac{a-(x+y)_{max}}{x_{max}}.$$

The values of k_2 are tabulated in Tables I and II.

The apparent heats of activation of the first and the second reaction stages are found to be $E_1=17.7$ and $E_2=14.0$ kcal respectively from the temperature variations of k_1 and k_2 (Figs. 10 and 11).