

|              |  |
|--------------|--|
| Title        | 接触水素化反応における還元ニッケルの触媒活性不均質性   |
| Author(s)    | 寺谷, 徹介   |
| Citation     | 大阪大学, 1969, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/29716">https://hdl.handle.net/11094/29716</a>  |
| rights       |  |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

|         |   |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 寺 谷 敏 介<br>てら たに しやう すけ                               |
| 学位の種類   | 理 学 博 士   |
| 学位記番号   | 第 1 6 1 2 号   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 4 4 年 3 月 2 8 日                                   |
| 学位授与の要件 | 理学研究科無機及び物理化学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当                   |
| 学位論文題目  | 接触水素化反応における還元ニッケルの触媒活性不均質性                            |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 広田 鋼蔵<br>(副査)<br>教授 池田 重良 教授 加藤 俊二 教授 泉 美治 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

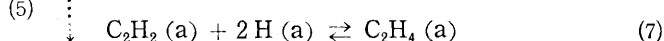
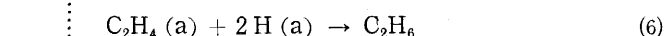
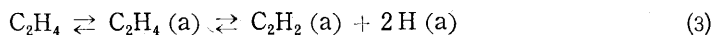
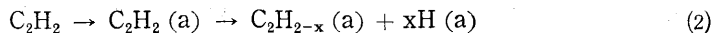
接触水素化反応の研究は、反応機作の決定あるいは、触媒活性の要因の解明という、二つの方向からなされてきた。そこで、両者を統一的理解することを本研究の目的とした。

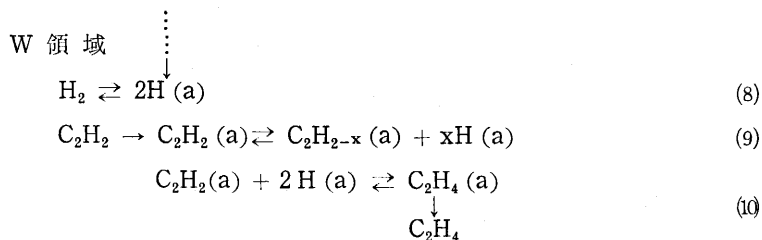
還元ニッケルは実用触媒であるが、構造的に安定で取扱いやすい。そこで、還元ニッケルを触媒とする、エチレンの自己水素化反応と水素化反応、アセチレンの自己水素化反応と水素化反応について触媒に前吸着させた二酸化炭素の毒効果をしらべた。その毒効果より、ニッケル表面の一部が水素化反応に対して活性であることがわかった。

還元ニッケルの二酸化炭素に対する吸着能が不均質であることより、水素化反応に対する触媒活性もまた不均質であることが結論された。触媒毒となることが知られているアセチレンの毒効果と二酸化炭素の毒効果との比較、活性化熱、吸着二酸化炭素の安定性などから、触媒表面固有の性質として不均質性が現われることを確めた。

また、ニッケル蒸着膜によるエチレン水素化反応中の吸着量を測定して、反応機作を検討した。従来の多くの研究結果と本研究で得られた結果と総合して、以下のような各表面反応過程と触媒活性の不均質性(活性領域)との対応関係が結論された。

#### S 領域



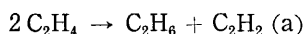


(a) は還元ニッケルに吸着されていることを示す。

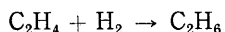
### 論文の審査結果の要旨

固体触媒の活性点には、今や格子欠陥のごとく容易に了解され、また実証されたものもあるが、それ以外の活性点に関しては未だ明らかでない。その解明のため、本論文では、380°Cで熱処理し結晶化の進んだ還元ニッケル粉末を用い、下記関連四反応の比較検討を試みた。(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (a), C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> (a) は吸着物を示す。)

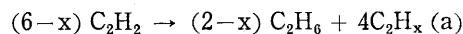
(1) エチレンの自己水素化反応、



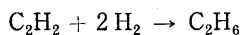
(2) エチレンの水素化反応、



(3) アセチレンの自己水素化反応、



(4) アセチレンの水素化反応、



そのために(2)の反応の進行中の吸着量の測定を行ない、さらに還元ニッケル上には二酸化炭素が不均質に前吸着される事実を考慮すると、つぎの結論が導かれた。

まず(1)の反応では、二酸化炭素の前吸着率Qの増加と共に、ニッケルの活性が直線的に減少し、約Q=0.4~0.5で消失する事実を見出し、これを触媒面にはエチレンを解離できる強い活性の部分(S領域)と、単に水素化のみが可能な弱い活性の部分(W領域)が存在することを提唱した。ついでこの両領域の存在を仮定すると共に、吸着力の大きいアセチレンでは均質的に母効果を示す事実との比較、吸着水素の表面移動性などを考慮すると、他の関連3反応の示す実験事実もすべてよく説明できることを示した。なお、ここに見出されたニッケル面の不均質性はおそらく結晶面による反応の差であろうと示唆した。

以上を要するに、寺谷君は再現性に乏しい触媒反応において、種々実験上の困難を克服し、甚だ重要な結果を得ることができた。またその他共著ではあるが、すぐれた論文をすでに内外の学術雑誌に発表しておることをあわせ考えて、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認めた。