

Catalytic Hydrogenation of Ethylene with Nickel at Low Temperatures

By

Osamu Toyama

Abstract

The kinetics of the combination of ethylene and hydrogen at the low temperature range ($0^{\circ}\sim-78^{\circ}\text{C.}$) was studied in the presence of nickel which was prepared by the reduction of the oxide obtained by the calcination of the nitrate. The reaction velocity was measured statically, first, at constant volume as usual with the apparatus shown in Fig. 1, and next, at constant partial pressure of hydrogen or ethylene with the apparatus shown in Fig. 3 connected to that in Fig. 1. The results obtained are as follows: (1) The effects of the pretreatment of the catalyst with hydrogen and ethylene on the initial reaction velocity are such as shown in Fig. 4. The treatment with ethane has little effect. (2) The relation between the concentrations of the reactants and the reaction velocity at constant volume is shown in Table II, and Figs. 5 & 6, which indicate that hydrogen favours the reaction while ethylene retards it. This relation reveals itself much clearer when the partial pressure of hydrogen or ethylene is kept constant in the course of the reaction, as shown in Figs. 7 & 8. (3) The reaction velocity is nearly indifferent to ethane pressure in the gaseous phase (Table X). (4) The reaction curves at -78°C. are of the same nature as at 0°C. (Table XI, and Figs. 9, 10, & 11). For the heat of activation about 6 Kcal. was obtained (Table XII).

All these experimental results are best interpreted by the following reaction mechanism. The combination of ethylene and hydrogen is a bimolecular reaction on the active surface of the catalyst. Both reactants are adsorbed on the active surface of the same kind, but the adsorption of ethylene is stronger than that of hydrogen, and so the former remarkably hinders the latter. Hence, the reaction velocity depends chiefly upon the hydrogen concentration on the active surface which is increased by the pressure increase of hydrogen and by the pressure decrease of ethylene, while ethane, the product, has scarcely any effect on the reaction velocity because of its weak adsorption on the active surface. It is confirmed that the experimental curves represent the velocities of the real surface reaction, Langmuir's isotherm being applied to the mechanism, a velocity equation is derived (Eq. (4) in p. 132) which explains the experimental results very well.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University, Nippon
October, 1935.

低温に於けるニツケル觸媒に依るエチレン水素添加

外 山 修

緒 言

反應速度の研究が反應機構を闡明する上に有効な事は不均一系觸媒に於ても同様であるが、一般にその反應過程が複雑な爲に餘程簡単な反應でなければ不適當である。斯かる處から本研究室に於ては先づ最も簡単な場合として反應の出發物質が唯一種のものにつき種々研究を行つた。¹⁾ 此處に述べるエチレン水素添加反應は $A+B \rightarrow C$ なる形で表され、反應物質が二種の場合としては最も簡単な場合と言へる。而も低温に於ては何等副反應を伴はず定量的に反應が完結²⁾するので甚だ好都合であるのみならず、此の反應は一般の不飽和有機化合物の接觸水素添加の基本的なものと見られる點に亦別の興味がある。従つて既に種々の方面から多數の研究が行はれてゐるが、反應速度論的には未だ不充分の域を脱しない。比較的よく研究されてゐるのは銅³⁾、ニツケル⁴⁾、活性炭⁵⁾(微量のニツケル或は鐵を含むもの)等を觸媒として用ひた場合であるが、觸媒反應の特徴として反應の性質が使用する觸媒に關して非常に特性的であつて、觸媒の種類、或は同種觸媒に於ても製法その他の經歷によつて各々結果が異なり、直ちに之等を比較する事は出来ない。然しながら之等の好果によれば大體に於て反應温度を高める程反應の性質は均一系氣相反應に類似して來る様に思はれる。従つて觸媒反應としての機構を明かにするには低温に於ける反應を研究する事が最も必要である。斯かる處から本研究に於ては水素添加觸媒として最も一般的なニツケルを使用し、從來論り研究されてゐない零度以下に於ける反應速度を種々の條件の下に測定し、その結果から反應機構を窺はんとした。

實 驗

測定装置の主要部分は Fig. 1 に示した様に當研究室に於て使用してゐる撥條壓力計⁶⁾の下部に反應室(兼觸媒還元室) A を備へたものであつて、A の容積(B, C 等の毛細管をも含めて)は實驗に依つて多少異なるが大體約 65cc. のものを使用した。高温に於て還元等の操作を行ふ關係上以上の部分は全部パイロックス硝子を以て製作した。

- 1) 堀場及李, 本誌 4, (原) 73 (昭和5年), 李, 本誌 5, (原) 41 (昭和6年), 窪川, 本誌 6, (原) 81 (昭和7年), 8, (原) 18, 33 (昭和9年).
- 2) P. Sabatier, Die Katalyse in der Org. Chem. (獨譯) 120 (1927).
- 3) R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 45, 1196, 2235 (1923), 49, 2503 (1927), F. H. Constable, Z. Elektrochem., 35, 105 (1929).
- 4) D. M. Palmer & W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. [A], 99, 402 (1921), E. K. Rideal, J. Chem. Soc., 121, 309 (1922), R. Klar, Z. physik. Chem. [A], 168, 215 (1934), H. zur Strassen, Z. physik. Chem. [A], 169, 81 (1934).
- 5) H. Dohse, W. Kälberer u. C. Schuster, Z. Elektrochem., 36 677 (1930), C. Schuster, physik. Chem. [D], 14, 249 (1931).
- 6) 堀場, 本誌 1, 269 (昭和2年).

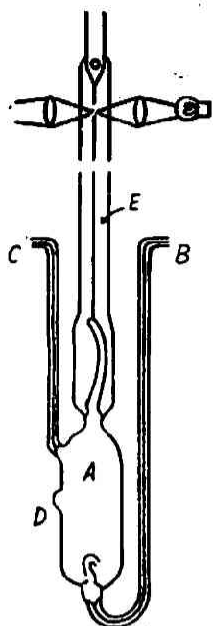


Fig. 1.— The reaction chamber (A) with a spring manometer.

て徐々に流入せしめる。流入したアルコールは沸騰水に依り蒸気となり F 内に送られ脱水されてエチレンとなる。発生装置内を数回水流ポンプで引きエチレンでよく洗つて後寒剤に依り水を除き、苛性加里で洗滌後同形炭酸で乾燥し、真空ポンプで引きながら液体空気で冷したトラップに凝結せしめ、更に之を三四回分別蒸溜して實驗に使用

した。次に反應生成物としての影響を見る爲に使用したエタンはエチレンを過剰の水素と共に觸媒上に導き反應せしめ、後液体空気で精製して使用した。

測定を行ふには前以てエチレンと水素を必要量混合して置き、之を反應室 A へ送るのであるが同時に壓力計の E 部へも同壓の混合氣體を送り、直ちに反應室を閉ちて壓力の變化を時間と共に記録する。此の際接條壓力計は零點指示器として使用し、壓の値は通常の水銀壓力計

觸媒は Kahlbaum の硝酸ニッケル (Kobaltfrei) を 400°C 附近に於て約 40 時間焼いて酸化ニッケルの粉末を造り、之を Fig. 1 の D 部から A 内へ適當量封入して後還元溫度に於て B から C へ毎時約 1 リットルの速さで水素を通じて還元を行つた。還元溫度は可及的安定な觸媒を必要とする關係上 450° 乃至 500°C を使用し約 10 時間還元を行つた。斯かる高溫に於て還元した觸媒でも本反應に對しては充分なる活性を有し、零度の反應に於ては僅かに 0.003g 前後を使用して適當な反應速度が得られた。從つて氣相の濃度に對して觸媒による吸着量は充分無視する事が出来る。⁷⁾

反應及還元に使つた水素は電解水素のボムベから取り、之を 400°C に熱した白金アスベストに依り精製乾燥して用ひた。エチレンは Moser u. Lindinger の方法を Fig. 2 の如く改良して造つた。F は長さ約 40 cm., 内徑約 1 cm. の硝子管で此の内部へ輕石を濃磷酸で煮詰めたものを詰め、之を電氣爐 G により 300°C に熱してピロ磷酸に變へる。エチレンを發生するには G を 300°C に熱しておいて H 内のエチルアルコールを I の水銀封活栓 (グリーズは全然使用せず、單にアルコールで濡して用ふ) に依り極め

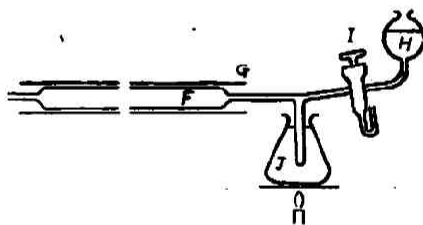


Fig. 2.

7) W. A. Lazier & H. A. Adkins [J. Phys. Chem., 30, 353 (1926)] に依れば、常溫及約 1 氣壓に於ける水素及エチレンの吸着量は還元ニッケル 100g. につきいづれも約 70~80 cc. (N. T. P.) 程度のものである。之から略算すると本研究の裝置に於て 0.003g. 程度のニッケルを使用せる場合の吸着量は、1 氣壓の水素及エチレンが夫々單獨に存在する場合僅かに 0.03 mm. 程度のものとなる。エタンの吸着も此の程度を出ないものと考へられる。 -78°C に於ける反應に於ても (觸媒の使用量は約 0.04 g.) 從つて吸着量による影響は恐らく 1 mm. 程度以内のものと思はれる。

122 (原報)

(外山) 低温に於けるニッケル觸媒に依るエチレン水素添加

に依つて読む、二分子から一分子が生成する反應であるから丁度生じたエタンに等しいだけ壓が減少するわけであるが、斯くして實測せられた反應量は全體實驗誤差の程度(〜1mm.)で初壓から計算した値とよく一致した。

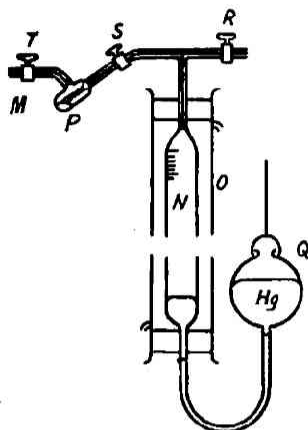


Fig. 3.

以上は通常の恒容反應の場合であるが本研究に於ては後に述べる様に恒壓の反應も行つた。Fig. 3はその裝置であつてMの部分でFig. 1のCへ連結するのである。Nは100cc.の瓦斯ビュレット、Oはビュレットの溫度を一定に保つ恒溫槽である。Pは極めて小なるトラップ型の氣體逆流止であつて、内管の先端が丁度接觸する程度に水銀を入れてあり、MからNへ氣體が逆流するのを防ぐと共に、M部の壓が減少するに随ひ滑かにNから氣體が補給される仕組になつてゐる。MとNとの間に生ずる壓の小差は之を補正して計算した。恒壓に於て反應を行ふにはRを閉ぢ、S、Tを開いておいて反應室の壓力が絶えず一定値を保つ様に調節しながらQを適當なモーターと齒車により動かしてNの目盛の變化を時間と共に記録する。即ちビュレットN内の氣體の容積變化により反應速度を測定するわけである。此の際A内の壓を一定に保つには最初にA部とE部へ同壓の混合瓦斯を入れるのであるから、E内の壓に對して壓力計の指針が零點を示す様にQの運動を調節すればよい。E部の壓は室溫の變化に對して時々調節し±0.2mm.程度で一定に保つ事が出来る。

反應に用ひた恒溫槽は0°Cは水と氷、-33°Cは液體アムモニア、-78°Cは酒精と固形炭酸を使用した。尚連續測定中は反應室への通路を絶えず固形炭酸で冷却して觸媒の活性を保護した。排氣にはCenco oil pumpに水銀凝結式ポンプを併用して 10^{-4} mm.程度の眞空度を用ひた。

實驗結果

(1) 觸媒の活性の安定度

300°C以下の低温に於て長時間還元して得た觸媒は非常に大なる活性を有するが一面又非常に不安定である。之に反して500°C附近で還元したものは餘程安定なものが得られた。Table Iはその一例であつてエチレンと水素の等量混合物を用ひ、同一條件の下に連續反應せしめ、その反應速度を比較したものである。之に使用した觸媒は還元後數回豫備實驗を行つたものであつて、反應後は毎回室溫に於て約2時間眞空に引き次回の反應を行つた。表に於て明かな如く、 t_{50} (50%反應するに要した時間)は略一定と見る事が出来る。

Table I.

Reac. temp. = 0°C.,

Catalyst I. (0.005g., reduced at 490°C.)

Expt. no.	Initial partial press. (mm.)		Final total press. (mm.)	t_{50} (min.)	Expt. no.	Initial partial press. (mm.)		Final total press. (mm.)	t_{50} (min.)
	H ₂	C ₂ H ₄				H ₂	C ₂ H ₄		
1	102.8	103.5	104.1	42.1	5	101.3	100.1	101.1	43.2
2	102.0	101.3	103.2	41.9	6	101.1	102.5	103.3	43.4
3	104.7	104.0	105.0	42.5	7	103.5	101.9	104.2	44.0
4	101.5	100.8	101.9	43.0					

然しながら觸媒を水素又はエチレンが残存せる儘高温に熱すると屢々活性に變化を生じた。故に以下述べる測定に於ては觸媒の排氣脱着は常に100°C. 附近に於て3~4時間之を行つた。

(2) 觸媒の前處理の影響

觸媒の前處理の影響を調べる爲に稍多量の觸媒を用ひて次の如き實驗を行つた。即ち反應に先立ち觸媒を水素又はエチレンと接觸せしめて置いた後、之を短時間排氣して直ちに反應を行はしめ反應速度に現れる變化を調べた。Fig. 4 はその一例であつて、曲線 1, 2, 3. は何れも 0°C. に於ける略同壓(全壓約10cm.) の等量混合比の反應を表してゐるが、1 は同一條件の反應後室温に於て約2時間真空に引いた後行つたものであり、2 は1 の後を室温に於て約1時間真空に引いた後約 100mm. の水素を入れて一夜放置し。

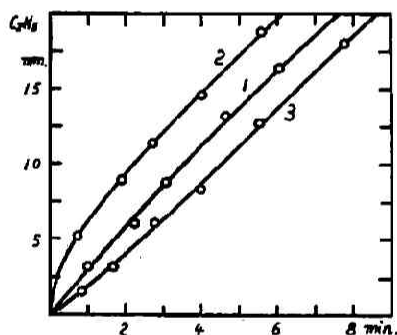


Fig. 4.—Catalyst II. (0.01g., reduced at 450°C.)

然る後之を2分間室温に於て排氣した後直ちに反應を行つたもので、曲線3は2の後を更にエチレンを以て同様に處理した場合である。圖に依り明かな如く水素處理は反應の初速度を増し、エチレン處理は初速度を減じてゐる。水素或はエチレンが過剰に存在する混合物を以て反應を行つた場合には、過剰にあつた方の氣體が反應後常に反應室内に残存して次の反應に同傾向の影響を與へる。然しながら此の初速度に現れる影響は觸媒の使用量が大なる場合には明瞭に現れるが、

觸媒の量を減じて反應時間を長くする時は漸次消失する。又觸媒の脱着を完全に行ふほど影響が漸減する事は當然である。

等量混合比の場合は、反應後極く短時間真空に引いて次の反應を行つても反應曲線には殆ど上述の如き影響が現れない。之から考へると反應生成物エタンは觸媒に對して斯かる影響がないと云ふ事が出来るが、實際エタンを以て觸媒を長時間處理しても殆ど無影響であつた。

(3) 反應物質の濃度と反應速度との關係

(i) 恒容反應

0°C.に於てエチレンと水素の比を種々に變へた混合物を以て測定した場合の結果を Table II. 及 Fig. 5., Fig. 6. に示した. Fig. 5. はエチレンの初壓を約10cm. に保ち, 水素の初壓をその2倍, 3倍, 4倍とした場合であり, Fig. 6. は同様に水素の初壓を一定としてエチレンを變へた場合である. 尙實驗記録の一例として水素とエチレンの初壓の比が 1 : 1 の場合及兩極端の場合を夫々 Table III., IV., V. に掲げた.

Table II.

Reac. temp. = 0°C.,

Catalyst III. (0.003g., reduced at 480°C.)

Expt. no.	Initial partial press. (mm.)		Final total press. (mm.)	t_{50} (min.)	Expt. no.	Initial partial press. (mm.)		Final total press. (mm.)	t_{50} (min.)
	H ₂	C ₂ H ₄				H ₂	C ₂ H ₄		
11	397.5	101.4	398.0	19.8	15	101.1	203.3	204.5	81.9
12	301.3	100.8	302.0	27.2	16	102.0	209.8	300.5	99.9
13	209.1	99.9	208.9	34.0	17	100.5	401.2	401.9	124.1
14	105.6	107.3	108.4	71.5					

Fig. 5.

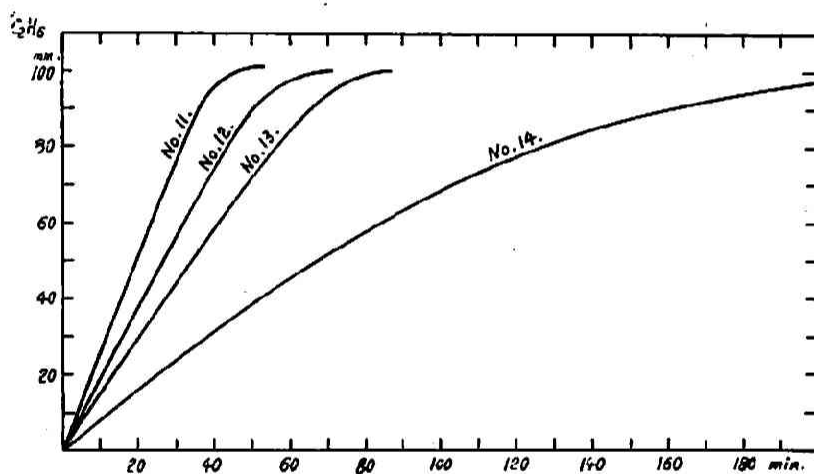
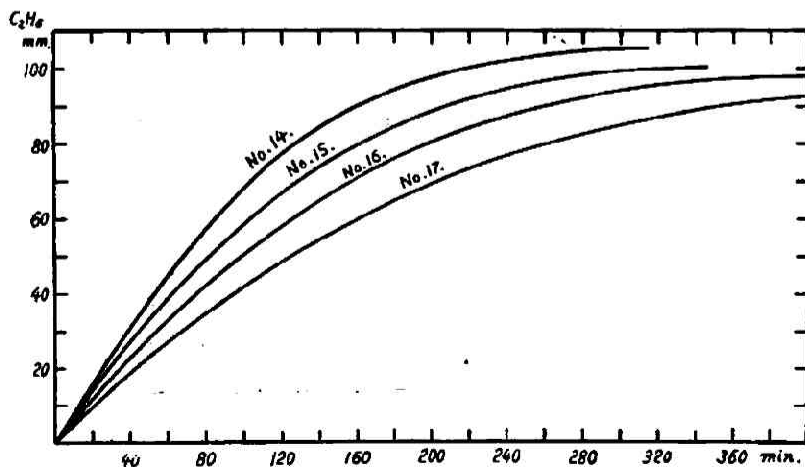


Fig. 6.



(外山) 低温に於けるニツケル觸媒に依るエチレン水素添加

(原報) 125

Table III.

Expt. No. 11.

Time (min.)	Press. (mm.)	C_2H_6 (mm.)	Time (min.)	Press. (mm.)	C_2H_6 (mm.)
0	498.9	0	25.7	433.2	65.7
3.5	490.4	8.5	27.3	429.0	69.9
5.3	485.7	13.2	33.0	414.8	84.1
8.3	477.9	21.0	35.8	409.0	89.9
9.7	475.1	23.8	38.2	404.9	94.0
11.4	470.4	28.5	41.9	401.2	97.7
13.9	463.8	35.1	44.1	399.7	99.2
16.4	457.4	41.5	47.3	398.1	100.8
17.8	454.0	44.9	57.1	398.0	100.9
20.3	447.1	51.8	final	398.0	100.9
23.0	440.3	58.6			

Table IV.

Expt. No. 14.

Time (min.)	Press. (mm.)	C_2H_6 (mm.)	Time (min.)	Press. (mm.)	C_2H_6 (mm.)
0	212.9	0	107.3	140.5	72.4
4.2	209.4	3.5	120.9	134.8	78.1
6.1	207.9	5.0	125.4	133.1	79.8
10.4	204.6	8.3	134.0	130.1	82.8
16.4	199.8	13.1	140.5	126.9	86.0
19.7	197.1	15.8	146.1	126.2	86.7
23.9	193.9	19.0	150.2	125.0	87.9
30.4	188.9	24.0	156.9	123.7	89.2
33.7	186.5	26.4	167.6	120.8	92.1
39.5	182.0	30.9	182.8	118.0	94.9
47.3	178.8	36.1	199.4	115.4	97.5
53.1	172.2	40.7	211	113.8	99.1
64.5	164.7	48.2	224	112.0	100.9
77.2	156.7	56.2	241.5	110.9	102.0
83.4	153.0	59.9	250	110.0	102.9
98.0	144.9	68.0	final	108.4	104.5

Table V.

Expt. No. 17.

Time (min.)	Press. (mm.)	C_2H_6 (mm.)	Time (min.)	Press. (mm.)	C_2H_6 (mm.)
0	501.7	0	183	436.1	65.6
3.9	499.9	1.8	194	433.5	68.2
8.5	497.6	4.1	211	430.0	71.7
13.9	495.0	6.7	222	427.9	73.8
19.8	492.3	9.4	229	426.6	75.1
25.8	489.5	12.2	248	423.6	78.1
37.5	484.0	17.7	263	421.2	80.5
44.0	481.1	20.6	274	419.7	82.0
49.3	478.8	22.9	298	416.6	85.1
58.4	475.2	28.5	309	415.5	86.2
67.1	471.7	30.0	318	414.7	87.0
75.3	468.8	32.9	329	413.6	88.1
91.6	462.8	38.9	341	412.7	89.0
100.3	459.6	42.1	355	411.5	90.2
109.8	456.5	45.2	369	410.6	91.1
125.5	451.5	50.2	378	410.0	91.7
141.5	446.9	54.8	388	409.6	92.1
150.5	444.5	57.2	399	408.9	92.8
159.5	442.0	59.7	final	401.9	99.8
173	438.5	63.2			

之等の結果に依つて明かな如く、反應速度は水素壓の増加と共に増加し、エチレン壓の増加と共に減少する。然しながらその程度は異なり、水素壓の變化に對してはエチレン壓の變化に對するよりも鋭敏である。従つて反應曲線の形狀はエチレン壓の大なるほど彎曲し、反對に水素壓が大なる程直線に近づく。エチレン壓が非常に大なる場合はエチレン壓の變化が著しくない故、反應速度は主として水素壓の變化の影響を受けるわけであるが、試みにエチレン壓の最も大なる Expt. No. 17 につき水素壓に關する一分子反應恆数を計算して見ると Table VI. の如き値が得られる。即ちエチレンの濃度が大なる程曲線の形狀は彎曲度を増すが、尙實驗の範圍に於ては水素壓に關して完全な一次反應とはならない事がわかる。

Table VI.

t (min.)	x (mm.)	$k_m \times 0.4343 \times 10^4$
20	9.5	21.6
40	18.8	22.5
60	27.2	22.8
100	42.0	23.5
200	69.3	25.4
300	85.2	27.2
400	92.9	28.0

圍に於ては水素壓に關して完全な一次反應とはならない事がわかる。

(ii) 恆壓反應

前記の恆容反應に於ては測定中水素、エチレン及エタンの濃度は絶えず變化する。此の中エタンは後述の如く反應速度に殆ど無影響であるが、エチレンと水素が同時に減少する時は前述の如く水素壓の影響とエチレン壓の影響とが丁度逆である

以上、測定せられた反應速度に於ては結局、反應速度を減少せしむべき水素壓の減少の影響と、反應速度を増加せしむべきエチレン壓の減少の影響とが或程度に相殺されてゐるものと考へる事が出来る。故に今水素及エチレンの二者の中何れか一方を反應中一定壓に保つ時は反應速度は主として残る一方の影響を受けるものと豫想される。それには丁度二分子から一分子が生成する反應であるから反應系の全壓が常に一定値を保つ様に外部から水素又はエチレンを連續的に補給すれば夫々水素又はエチレンの分壓を終始一定に保つ事が出来る。實驗方法の項に於て

Table VII.

Expt. No. 23. Catalyst V. (0.006g., reduced at 500°C.)

Time (min.)	H ₂ in the burette (cc.)	C ₂ H ₄ (cc.)
0	48.64 (calcd.)	0
3.3	46.73	1.91
5.9	45.29	3.35
8.3	43.72	4.92
11.1	41.95	6.69
15.3	39.41	9.23
19.6	36.30	12.34
21.2	35.32	13.32
24.1	33.08	15.56
27.9	30.45	18.19
31.0	28.27	20.37
34.3	25.70	22.94
38.9	22.32	26.32
43.3	18.92	29.72
49.7	14.95	33.69
52.1	14.24	34.40
55.5	13.86	34.78
58.8	13.81	34.83
61.4	13.64	35.00
final	13.54	35.10

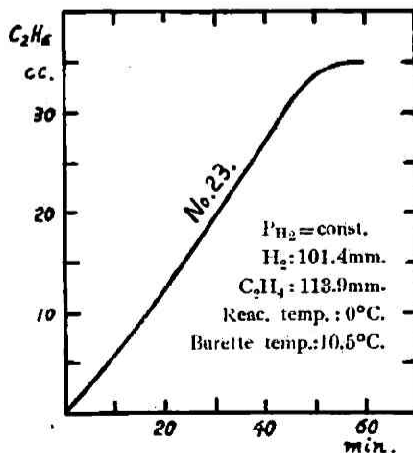


Fig. 7.

述べた Fig. 3 の装置は此の目的の爲に使用したものであつて、此の際反應速度は補給する水素或はエチレンの容積によつて測定する事が出来る。斯くして得られた恒壓反應の結果は、水素の分壓を一定にした場合の一例を Table VII. 及 Fig. 7 に、エチレンの分壓を一定にした場合の一例を Table VIII. 及 Fig. 8 に示した。之等の結果に於ては豫想通り、恒容反應に於て

Table VIII.

Expt. No. 24.

Catalyst V (0.006g., reduced at 500°C.)

Time (min.)	C_2H_4 in the burette (cc.)	C_2H_6 (cc.)
0	33.45 (calcd.)	0
3.9	33.04	0.41
9.8	32.40	1.05
15.4	31.66	1.79
19.1	31.30	2.15
23.8	30.56	2.89
29.7	30.34	3.11
35.0	29.85	3.60
49.6	28.64	4.81
53.0	28.36	5.09
68.1	27.30	6.15
84.4	26.30	7.15
100.5	25.43	8.02
119.3	24.68	8.77
132.4	24.22	9.23
153.0	23.59	9.86
171.0	23.17	10.28
198.5	22.74	10.71
223	22.28	11.17
239	22.06	11.39
249	21.96	11.49
271.5	21.77	11.68
286	21.69	11.76
final	21.56	11.89

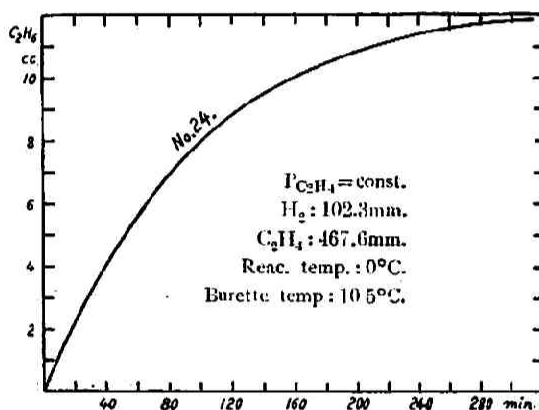


Fig. 8.

Table IX.

t (min.)	v' (cc.)	$k'_m \times 0.4343 \times 10^4$
10	1.13	43.2
20	2.22	44.6
40	4.00	44.3
60	5.60	45.8
80	6.89	46.4
100	7.95	47.6
150	9.77	49.4
200	10.82	51.4

Expt. No. 24 の結果に就き此の關係を示したものである。

(4) 反應生成物の影響

次に反應生成物なるエタンの影響を見る爲に、エチレンと水素の混合物に最初からエタンを加へて反應速度を測定し、之をエタンのない場合と比較した。Table X. はその一例であつて、明かにエタンは反應速度に無影響であると云ふ事が出来る。斯くして水素、エチレン及エタン

の壓と反應速度との關係は前項に於て述べた觸媒の前處理に於て得た關係と定性的には全く同一である。

Table X.

Reac. temp. = 0°C .Catalyst IV. 0.0035g., reduced at 480°C .)

Expt. no.	Initial partial press. (mm.)			Final total press. (mm.)	t_{50} (min.)
	H_2	C_2H_4	C_2H_6		
18	121.3	122.1	—	122.5	53.3
19	123.4	123.9	20.6	124.3	54.1
20	120.9	122.1	106.3	122.8	54.5
21	124.0	123.2	193.8	124.5	55.2
22	120.4	121.0	—	121.1	54.3

(5) 反應温度の影響

前項に於てはすべて 0°C . に於ける測定を述べたが、温度の影響を見る爲に -78°C . に於て測定を行つた。其の結果は恒容の反應を Table XI. 及 Fig. 9. に、恒壓の反應は水素壓一定の場

Table XI.

Reac. temp. = -78°C .Catalyst VI. (0.041g., reduced at 480°C .)

Expt. no.	Initial partial press. (mm.)		Final total press. (mm.)	t_{50} (min.)
	H_2	C_2H_4		
25	315.4	110.7	316.1	54.0
26	108.8	109.3	110.2	107.4
27	110.0	321.4	321.5	142.9

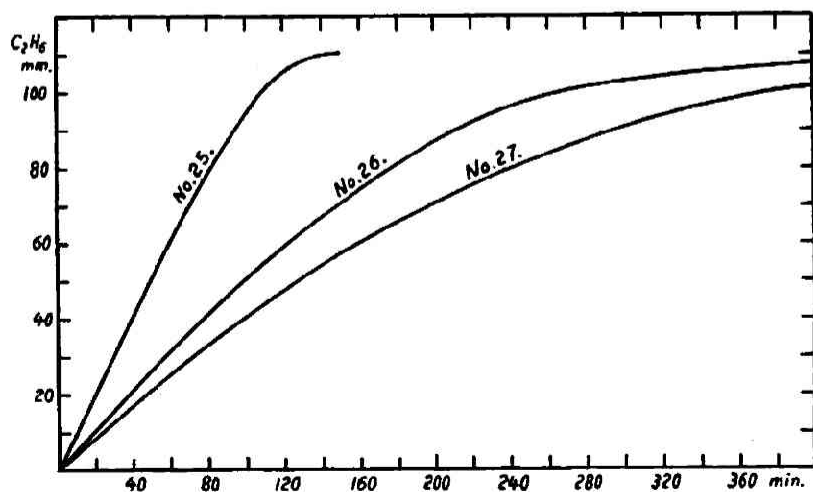


Fig. 9.

(外山) 低温に於けるニツケル觸媒に依るエチレン水素添加

(原報) 129

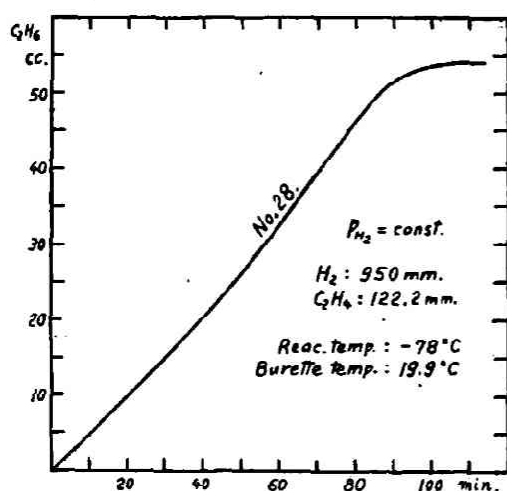


Fig. 10.

合及エチレン壓一定の場合の一例を夫々 Fig. 10. 及 Fig. 11. に示した。これらを見て直ちにわかる様に反応曲線の性質は $-78^{\circ}\text{C}.$ に於ても全く $0^{\circ}\text{C}.$ に於けると同一である。そこで恒容反応に於て水素過剰の場合得られる反応曲線の直線部分に就て反応速度の温度に依る影響を求め、之から計算すると Table XII. の如く活性化熱として約 6 Kcal. なる値を得た。

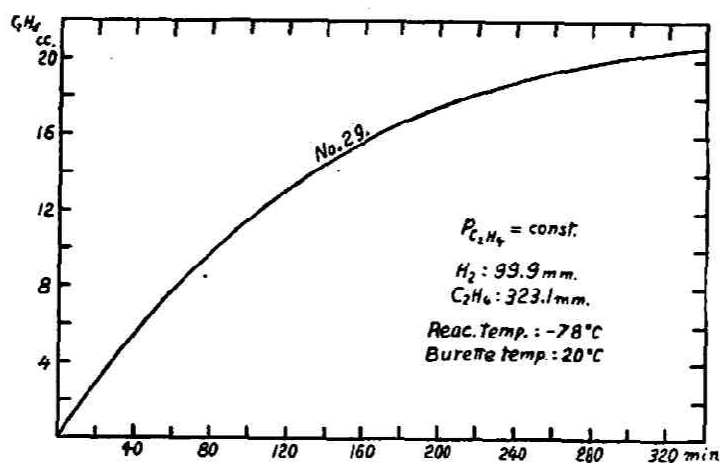


Fig. 11.

Table XII.

Catalyst	Reac. temp. ($^{\circ}\text{K}.$)	Initial press. (mm., $0^{\circ}\text{C}.$)		Reac. vel. ($\frac{\text{mm.}}{\text{min.}}, 0^{\circ}\text{C}.$)	Heat of activation (Kcal.)
		H_2	C_2H_4		
IV. (0.0035g., reduced at $480^{\circ}\text{C}.$)	273	361.5	120.3	2.55	6.1
	240	366.2	128.1	0.53	
VII. (0.021g., reduced at $490^{\circ}\text{C}.$)	240	413.1	136.5	2.16	6.5
	195	429.8	140.1	0.43	

實驗結果の考察

反應機構及反應速度式

反應曲線の性質が 0°C . に於ても -78°C . に於ても殆ど變らない事は上述の如くであるが、此の事實は斯かる溫度範圍に於て反應が全く同一の機構によつて行はれる事を示してゐる。エチレンと水素の均一系氣相反應は 40 Kcal. 以上の大なる活性化熱を要し、 $4\sim 500^{\circ}\text{C}$. 以上の高温でないとは速かに進行しないが、之を斯かる低温に於て可能ならしめる觸媒の作用機構に就ては一應種々のものを考へる事が出来やう。併しながら種々の考察の結果(論議の項参照)、上述の實驗結果は次の如く解釋するのが最も妥當と思はれる。即ち水素添加反應は觸媒の活性表面に吸着された水素と同じく吸着されたエチレンとの間に行はれる表面二分子反應である。その際水素とエチレンは何れも同種の活性表面に吸着される爲に、兩者の間に活性表面の爭奪が行はれる。然るに活性表面に於けるエチレンの滞在生命が水素のそれよりも長い爲に、水素の吸着量は本來小なる上にエチレンの存在により更に著しく抑壓され、之に反してエチレンの吸着量は大にして水素の存在により左程影響されない。然るに反應速度は活性表面に於ける兩反應物質の濃度の積に比例すべきを以て、表面濃度小なる水素に對しては鋭敏となり、濃度大なるエチレンに對しては當然鈍感となる。即ち主として水素の吸着量の變化に依り反應速度が支配される故、氣相の水素壓が増加して活性表面に於ける水素の吸着量が増せば従つて反應速度も増加し、反對に氣相のエチレン壓が増加して水素の吸着量が減少すれば反應速度も亦減少するわけである。反應生成物エタンは活性表面には殆ど吸着されない故反應による生成後直ちに活性表面を去つて少しも反應を妨げない。従つて氣相に於けるニタンの壓は反應速度に對して殆ど無影響となり、實驗の結果をよく説明する事が出来る。

反應曲線が實際の吸着相に於ける二分子反應を表はす事に就ては更に次の如く考察する事が出来る。即ち前記の機構により反應が行はれるものとすれば反應の全過程は少くとも次の諸階段に分けて考へる事が出来る。(i) 氣相の水素及エチレン分子の觸媒表面への擴散。(ii) 水素及エチレン分子の觸媒表面への吸着。(iii) 吸着相に於けるエチレン分子と水素分子との結合。(iv) 反應生成物エタンの脱着。(v) 脱着せるエタン分子の氣相への擴散。之等の中最も遅い過程が全體の反應速度を支配するわけであるから、測定せられた反應曲線が吸着相に於ける反應速度を表はす爲には (iii) が最も遅い過程でなければならぬ。此の點を少しく吟味すると、先づ反應速度がエタンに無關係な事から (iv) 及 (v) は反應速度を決定する過程ではないと考へられる。次に (i) について考へると、此の速度は通常大なるものと考へられるが、氣相から活性表面への反應物質の供給が直接活性表面へ衝突する分子に依つてのみ行はれる場合には、活性表面の大きさが未知であつて而も全表面に比して非常に小なるものと豫想される以上、一應考へる必要がある。今水素或はエチレンの何れか一方の活性表面への到着速度が最も遅い階段

8) R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 54, 1876 (1932).

とすれば、活性表面に於けるその吸着量は零である。故に單位時間に活性表面へ衝突する分子数は氣體運動論により

$$pL(S_0 - S_A)/h \sqrt{2\pi MRT}$$

として與へられる。⁹⁾ 此處に p はその氣相に於ける分壓、 L は Loschmidt 數、 S_0 は活性表面の總面積、 S_A はその中他の反應物質に依り占められてゐる面積、 M は分子量である。故に反應速度は $p(S_0 - S_A)$ の積に比例する事となる。従つて今残る一方の分壓を一定に保つものとするれば、その吸着速度が速かて S_A が反應中絶えず氣相と吸着平衡にある時は明かに $S_A = \text{const.}$ となり、反應速度は p に關して一次反應となる。又残る一方の吸着速度が大程大きくなく、従つて S_A はある定常濃度を表す場合には反應の進行と共に當然 S_A は増加し、その結果反應速度は見掛け上 p に關して 1 よりも大なる次數を有する事となる。然るに曩に述べた實驗結果に於ては明かに斯かる關係はいづれも満足されてゐない。即ち水素の分壓を一定に保つた場合は反應速度は逆に増加し、エチレン壓を一定に保つた場合はエチレンの壓が非常に大なる場合に漸く水素に關して一次式に接近するに過ぎない。以上の理由から (i) の速度は反應速度を支配するものとは考へられない。最後に (ii) と (iii) に就いては、曩に實驗結果の項に於て觸媒の前處理の影響として述べた事實を次の如く解釋する事が出来る。即ち觸媒を豫め水素又はエチレンと接觸せしめて置く時は、活性表面は夫々水素又はエチレンのみを吸着して居り、之が新に入れられた氣相の混合瓦斯に對して新な吸着平衡に達するには或る時間を要する爲に反應の初期に異常が現れるものと思はれる。その際水素處理の効果とエチレン處理の効果とが逆に現れるのは、反應速度が主として吸着量小なる水素の表面濃度によつて支配される爲に、水素處理の後には混合瓦斯中のエチレンにより水素の吸着量が急速に減少せしめられ、従つて反應速度も初期に於て急激に減少し、又エチレン處理の後に於ては最初水素の吸着量が増加する結果、反應速度も初期に於て増加を示すものと考へられる。斯くの如く解釋すれば、(ii) の速度は (iii) よりも大なる事は明かであるが、(iii) に比して無限大に速いとは言へない。そこで今少しく一般的に吸着速度なるものを考へてみると問題は中々複雑である。例へば Langmuir の理論に於ては吸着速度は(氣相から吸着表面への單位時間の衝突數 $\times$ Accomodation coef. - 蒸發速度)として表はされるから、吸着速度は非常に速かなものとなる。然しながら最近の研究では吸着現象は甚だ複雑であつて、殊に Taylor 等の考へによれば化學反應に關係するのは所謂活性化吸着である。¹⁰⁾ 而もその活性化エネルギーは吸着の實驗から得られた値は一般に非常に大きく、觸媒反應に於て若しも此の様な大きな活性化エネルギーを要する吸着が介在するものとするれば、測定せられた反應速度は實は吸着速度の測定に過ぎない場合もあり得るわけである。然しながら

9) 本研究の如く、少量の觸媒の存在に於て徐々に反應を行はしめる場合には氣相に於ける反應物質の濃度は均一と見てよい。

10) H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 53, 578 (1931); H. S. Taylor & A. Sherman, Trans. Farad. Soc., 28, 247 (1932). 等參照

132 (原報)

(外山) 低温に於けるニツケル觸媒に依るエチレン水素添加

ら一般に微分吸着熱の測定が明かに觸媒表面の不均一性を示してゐる如く、活性化吸着の活性化エネルギーは一般に吸着量と共に漸次増大して居り、⁽¹¹⁾ 従つて觸媒反應に關係する活性表面に於ては、著しく小なるものと豫想出来る。事實 Taylor 自身も酸化クロム又はニツケルを觸媒とした場合の $H_2 + D_2 = 2HD$ なる反應の速度が零度以下の低温に於て非常に速なる事から同様な事を指摘してゐる。⁽¹²⁾ 一方前記の反應初期の異常も、多量の觸媒を使用し特殊の處理を行つた場合にのみ明瞭に現はれ、通常の操作に於ては殆ど認められないのであるから、今 (iii) の反應は近似的に絶えず氣相と吸着平衡にある吸着相に於て行はれるものと假定して反應速度式を考へてみる。此の場合反應速度は明かに

$$\frac{dx}{dt} = \text{const.} \cdot \sigma_H \cdot \sigma_E \quad (1)$$

で表され、 σ_H 及 σ_E は夫々氣相と吸着平衡にある水素及エチレンの活性表面に於ける吸着量である。⁽¹³⁾ 従つて此の σ_H , σ_E に適當な吸着恒溫式を適用する時は反應速度を氣相の水素壓及エチレン壓の函数として表す事が出来る。Langmuir の吸着式に於てはその誘導に於て何等活性化吸着なるものを考へてゐない點に一應弱點がある様に考へられるが、此の式は熱力學根據もあり、活性化の機構を考慮しても同型の吸着式に到達する事が出来るものと思はれる。殊に Schwab が指摘してゐるやうに、⁽¹⁴⁾ 多數の觸媒反應が Langmuir 式を適用する事によりよく説明される事實は、觸媒反應に介在する吸着の性質の如何に拘らず、此の型式の吸着式が充分成立する事を示してゐる。以上の理由から今活性表面に於て Langmuir 式に従ふ吸着平衡が成立するものと假定すれば、 σ_H , σ_E は次の如く表される。⁽¹⁵⁾

$$\sigma_H = \text{const.} \frac{P_H}{1 + \alpha P_H}, \quad \sigma_E = \text{const.} \frac{P_E}{1 + \beta P_E} \quad (2)$$

或は

$$\sigma_H = \text{const.} \frac{P_H}{1 + \alpha P_H + \beta P_E}, \quad \sigma_E = \text{const.} \frac{P_E}{1 + \alpha P_H + \beta P_E} \quad (3)$$

α , β は夫々水素及エチレンの吸着係數、 P_H と P_E は夫々氣相の水素及エチレンの分壓である。上式の中 (2) は水素とエチレンが夫々異種の吸着表面を持つ場合、即ち σ_H , σ_E は夫々他の反應物質の存在によつて少しも影響を受けない場合であり、(3) は両者が同種の活性表面を爭奪する場合である。前述の反應機構の考察から此の場合用ふべき關係は明かに (3) であるから、(1) 式は次の如く書き換へられる。

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{P_H \cdot P_E}{(1 + \alpha P_H + \beta P_E)^2} \quad (4)$$

(11) 例へば H. S. Taylor & A. T. Williamson, J. Am. Chem. Soc., 53, 2168 (1931), H. S. Taylor & D. V. Sickman, J. Am. Chem. Soc., 54, 602 (1932) 等参照。

(12) A. J. Gould, W. Bleakney & H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 2, 372 (1934)。

(13) 活性表面に吸着された反應物質の分子が二次元的運動をする時は當然 (1) 式が成立するわけであるが、吸着分子が一定點に固着する場合にも水素とエチレンとが隣り合つて吸着される機會は兩者の吸着量に比例するから結局 (1) 式が成立する。

(14) Z. Elektrochem., 35, 586 (1929)。

(15) 反應速度はエタンに無關係であるから、エタンの吸着は無視してよい。

エチレンの吸着が水素よりも強いのであるから、此の式に於て明かに $a < \beta$ でなければならぬ。今 β が非常に大きく $1 + aP_H \ll \beta P_E$ なる時は

$$\frac{dx}{dt} \simeq k_1 \frac{P_H}{P_E} \quad (5)$$

となり、従つて恒容反應に於ては水素過剰の場合には反應速度は反應の進行と共に漸次増加し、エチレン過剰の場合には反應の進行と共に逆に反應速度は減少し、エチレンと水素の等量混合比の場合は零次反應となる筈である。然しながら之は明かに實驗と一致しない。即ち β は夫程大きくない事がわかる。又 a が逆に非常に小さく、 $aP_H \ll 1 + \beta P_E$ なる關係が成立する時は $P_E = \text{const.}$ の反應に於ては常に

$$\frac{dx}{dt} \simeq k_2 P_H \quad (6)$$

となり、水素に關して一次反應となる筈である。然るに實際は P_E を非常に大きくして始めて此の關係に接近するに過ぎず、結局 a は夫程小さくないと云ふ事になる。斯くして吟味すべき反應速度式は(4)の一般形となるが、此の速度式が實驗結果に於て述べた水素壓及エチレン壓の影響を定性的によく説明する事は次の如くして容易に證明出来る。

先づ恒容反應に於て便宜上反應の初速度に就て考へてみる。水素及エチレンの初壓を夫々 a, b とし反應の初速度を v_0 とすれば(4)式から直ちに

$$v_0 = k \frac{ab}{(1 + aa + \beta b)^2}$$

$$\therefore \frac{\partial v_0}{\partial a} = k \frac{b(1 - aa + \beta b)}{(1 + aa + \beta b)^3}$$

故に $1 + \beta b \geq aa$ なるに従つて $\partial v_0 / \partial a \geq 0$ となる。同様にして

$$\frac{\partial v_0}{\partial b} = k \frac{a(1 + aa - \beta b)}{(1 + aa + \beta b)^3}$$

なる故、 $1 + aa \geq \beta b$ なるに従ひ $\partial v_0 / \partial b \geq 0$ となる。今 β が a よりも大きく實驗の範圍内に於ては常に $1 + aa < \beta b$ が成立するものとすれば明かに

$$\frac{\partial v_0}{\partial a} > 0, \quad \frac{\partial v_0}{\partial b} < 0$$

となり、全く實驗結果と一致する。

次に又恒壓の實驗に於ては先づ $P_H = \text{const.} = a$ の場合を考へて見ると反應速度 v は

$$v = k \frac{aP_E}{(1 + aa + \beta P_E)^2}$$

$$\therefore \frac{dv}{dP_E} = k \frac{a(1 + aa - \beta P_E)}{(1 + aa + \beta P_E)^3}$$

然るに $1 + aa < \beta b$ なる時は v は反應の進行と共に漸次増加し、 $P_E = -\frac{1 + aa}{\beta}$ に於て極大値を取る事が明かである。即ち實驗結果と全く一致する關係を得る。又 $P_E = \text{const.} = b$ の場合は

$$v = k \frac{bP_H}{(1 + aP_H + \beta b)^2}$$

$$\therefore \frac{dv}{dP_H} = k \frac{b(1 - aP_H + \beta b)}{(1 + aP_H + \beta b)^3}$$

然るに $1 + aa < \beta b$ なるを以て右邊は常に正となり、 v は反應の進行と共に單調に減少する事と

134 (原泉)

(外山) 低温に於けるニッケル觸媒に依るエチレン水素添加

なり、實驗とよく一致する。

即ち(4)式は $1+aa < \beta b$ なる關係が成立するものとすれば定性的には全く實驗結果と一致する。

次に定量的には、 $p_E = \text{const}$ にして P_E が大なる場合に於ては明かに(4)は(6)に接近すべきであるから、エチレンの壓大なるエチレン恒壓反應に於て略水素に關して一次式が成立する事はよく實驗との一致を云すものと言つてよいが、一般の場合の反應曲線を(4)の積分形に就き一々計算して吟味する事は未知の恒數が多くて無意味である。依つて今次の如き方法を用ひてみる。先づ恒容反應に於ては(4)式から直ちに

$$v = k \frac{(a-x)(b-x)}{\{1+a(a-x)+\beta(b-x)\}^2} \quad (7)$$

となるから、此の式に於て

$$\frac{1+aa+\beta b}{a+\beta} = C, \quad (8)$$

$$\frac{\sqrt{k}}{a+\beta} = K, \quad (9)$$

$$\sqrt{\frac{(a-x)(b-x)}{v}} = y. \quad (10)$$

と置けば(7)式は

$$C-x = Ky \quad (11)$$

となる。故に反應曲線に就て v を求め、 y を算出すれば x と y との間には直線關係が成立すべき事となる。Fig. 12., Fig. 13. は Table II. 及 Table XI. の結果に對して(11)の關係を調

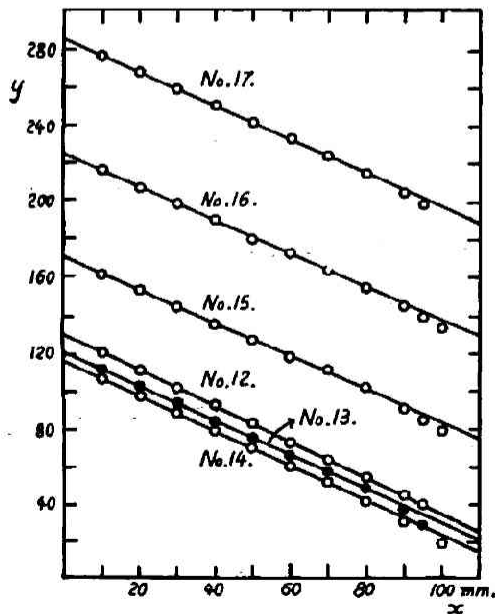


Fig. 12.

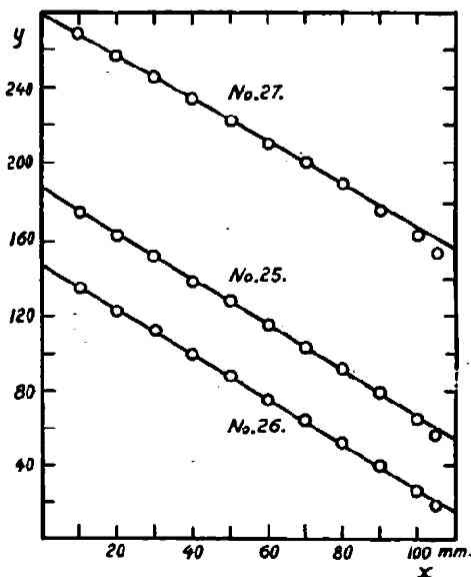


Fig. 13.

べたものであつて、理論式の要求する直線関係は大體満足されてゐる。又直線の傾斜も(9)式の要求する通り大體に於て平行関係が満足されてゐる。(8)式に依れば夫々の C 値から a, β が決定出来る筈であるが之には誤差が大きくて一定した値は得られない。

次に恒壓の反應に於ても同様にして反應曲線を調べる事が出来る。此の場合は反應速度が容積の變化で測定されるので、(4)式に於ける P_H, P_E を夫々反應系の全壓に等しい壓を持つた各反應物質が Fig. 3. の瓦斯ビュレット内に於ける溫度に於て占めるべき容積として表すのが計算上便利であつて、それを夫々 V_H, V_E とすれば(4)式は次の如く書き改める事が出来る。

$$v' = \frac{dx'}{dt} = k' \frac{V_H \cdot V_E}{(1 + a' V_H + \beta' V_E)^2} \quad (12)$$

故に今 $p_H = \text{const.}$ の反應に於ては $V_H = \text{const.} = a'$ とすれば(12)に於て

$$\frac{1 + a' a'}{\beta'} = C', \quad \frac{V k' a'}{\beta'} = K', \quad \sqrt{\frac{V_E}{v'}} = y'$$

と置く事により、(12)式は

$$C' + V_E = K' y'$$

が得られる。エチレンの壓が一定の場合も同様である。Fig. 14. 及 Fig. 15. は夫々 Fig. 7 及 Fig. 10. につき斯かる関係を吟味したものであつて直線関係は之等に於ても大體満足されてゐる。¹⁶⁾

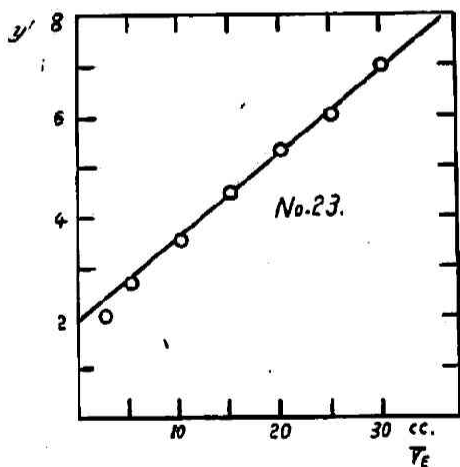


Fig. 14.

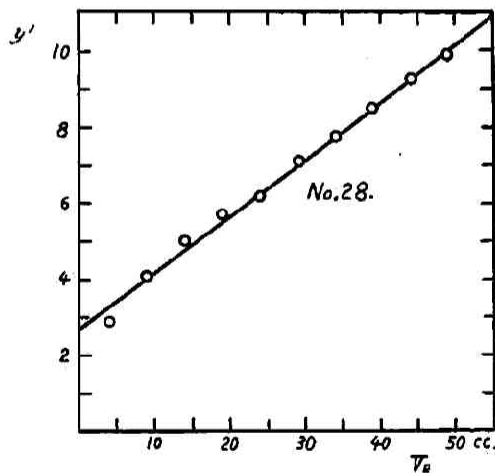


Fig. 15.

以上に依つて著者の得た實驗結果は上述の反應機構及反應速度式によりよく説明されるものと言ふ事が出来る。

16) 恒壓反應の場合は反應速度がすべて上述の如く容積で測られてゐる爲に直線は相互に平行しない。又 Fig. 8. 及 Fig. 11. に於ては y' の値が殆ど恒數に近附くから此の關係を見る事は無意味となる。

論 議

遂に反應機構の考察に於て述べた通り觸媒の作用機構としては尙他のものを考へる事が出来る。此の點に就いて今少しく考察してみたい。

先づ Taylor 等は水銀に依る光増感反應の研究に於てエチレンと水素との結合反應が酸素と水素の反應よりも大なる速度を有する事を認めたが、¹⁷⁾ 一方後者の場合に對しては Marshall により連鎖機構が呈出されたので、¹⁸⁾ エチレン水素添加も連鎖反應によつて起るものと考へられるに至つた。¹⁹⁾ 従つて觸媒による反應に於ても、觸媒表面から活性化された反應物質が氣相へ供給され氣相に於て連鎖反應が行はれる事は一應考へられる事である。²⁰⁾ 然しながら之に對する實驗的確證は未だ見出されない。Bennewitz u. Neumann は白金觸媒を用ひて斯かる研究を行つたが、測定方法に缺陷があつて目的を達しなかつた。²¹⁾ 一方前述の勵起水銀に依るエチレン水素添加は内容が非常に複雑であつて、¹⁹⁾ 今直ちに之を觸媒反應と比較し得るか否かは疑問であるが、假に今觸媒表面に於て水素が活性化されて水素原子を生じ、之が氣相へ供給されて光増感反應の場合と同様な連鎖機構に依りエチレンと反應するものとしても、その連鎖は酸素、水素の反應に於けるその後の研究²²⁾から考へて決して長いものとは思へない。然るに水素原子が觸媒表面から蒸發する爲には實に 40Kcal. 程度以上の大きなエネルギーを要するものと推定し得る²³⁾から、低温に於ける反應速度は測定出来ぬ位遅いものとなる。故に斯かる連鎖機構は低温に於ては實在性に乏しいものと言はなければならぬ。尙 Foresti は觸媒によるエチレン水素添加の反應熱が主として觸媒表面に於て得られる事を實驗的に確めてゐるが、²⁴⁾ 之は以上の考察に對して有力な實驗的根據を與へるものである。

次に又他の機構として反應物質の一つが觸媒表面に吸着され、他が氣相から之に衝突して反應する場合を考へてみる。²⁵⁾ 此の場合實驗結果を説明するには曩の反應機構と同じく、エチレンと水素は同種の活性表面に吸着される結果吸着の弱い水素は吸着の強いエチレンの爲に甚だしく壓迫されるものと考へなければならぬ。唯前述の機構と異なる點は反應が吸着水素と氣相のエチレンとの間に行はれ、吸着相にあるエチレンは單に水素の吸着を妨害するに止まるものとしなければならない事である。此の假定は既に無理であるが、今假りに斯かる事が行はれる

17) H. S. Taylor & A. L. Marshall, J. Phys. Chem., 29, 1140 (1925).

18) A. L. Marshall, J. Phys. Chem., 30, 34, 1078 (1926).

19) H. S. Taylor & D. G. Hill, J. Am. Chem. Soc., 51, 2922 (1929).

20) 李, 本誌 5, (紹) 38, (昭和6年) 参照.

21) K. Bennewitz u. W. Neumann, Z. physik. Chem. [B], 7, 273 (1930), 17, 457 (1932).

22) A. L. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 54, 4460 (1932), W. Frankenburger u. H. Klinkhardt, Z. physik. Chem. [B], 15, 421, (1932).

23) M. Poianyi, Z. Elektrochem., 35, 526 (1929), J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc., 28, 343 (1932).

24) B. Foresti, Ateneo Parmense, 4, 401 (1932), Chem. Abstract, 28, 3292 (1934).

25) V. N. Morris & L. H. Reyerson [J. Phys. Chem., 31, 1220 (1927)] は簡單ではあるが斯かる機構を考へてゐる。

ものとしても次に示す如く充分實驗結果を説明する事が出来ない。即ち此の場合の反應速度は上述の機構により明かに、

$$\begin{aligned} r &= \frac{dx}{dt} = k\sigma_{H_2}P_E \\ &= k \frac{P_H P_E}{1 + \alpha P_H + \beta P_E} \end{aligned}$$

となる。今 $P_H = \text{const.} = a$ の場合を考へてみると

$$\frac{dr}{dP_E} = k \frac{a(1 + \alpha a)}{(1 + \alpha a + \beta P_E)^2} > 0$$

となり、實驗に於ける如く P_E の減少に依つて r が増加する事を説明する事が出来ない。

以上の考察から實に實驗結果の考察に於て述べた機構は最も妥當なものと思はれる。斯かる機構によつて反應が速に行はれる事は理論的にも充分可能である。²⁶⁾

次に本破究の結果を從來の研究と比較してみるに、ニツケル觸媒を使用したものとしては Rideal²⁷⁾ Klar,²⁸⁾ zur Strassen²⁹⁾ 等の研究が主要なものであるが此の中 Klar のは豫め一酸化炭素を以て被毒したニツケルを以て實驗したものであるから、その結果が著しく異なるのは當然である。殘る二者の研究も觸媒としてニツケル箔又はニツケル・リボンを活性化して用ひて居り、本研究に於けるものとは嚴密な意味では異なる。殊に Rideal の場合は實驗の溫度が 100°C. 附近であるから本研究と直ちに比較出来ない。zur Strassen の測定溫度は -10°C. から 100°C. 附近に互つて居り、此の點最も本研究の實驗條件に近いわけであるが、遙に低壓で測定してゐる。彼の得た結果は Schwab の解釋に依れば³⁰⁾

$$\frac{dx}{dt} = kP_H \frac{P_E}{1 + \beta P_E}$$

となる。此の關係は種々に解釋する事が出来るだらうが、今本研究に於けると同じく吸着された水素と吸着されたエチレンとの間に反應が行はれるものとすれば、上式は明かに水素及エチレンが夫々異種の活性表面に吸着される事を意味する事となり、本研究の結果と明かに相違する。此の點から言へば Pease³¹⁾ が銅を觸媒として 0°C. 及 20°C. に於て得た結果は本研究と最もよく類似してゐる。即ち彼は斯かる低溫度の反應速度に對して次の如き實驗式を與へてゐる。

$$\Delta P = k \cdot V_{H_2, \text{total}}^{0.5} (S.C. - V_{C_2H_4, \text{ads.}})$$

ΔP は反應開始後 5 分から 15 分間の壓の減少、 $V_{H_2, \text{total}}$ は反應系内の水素の全量(容積)、 $V_{C_2H_4, \text{ads.}}$ はエチレンの吸着量、 $S.C.$ はある恒數 (Saturation Capacity) である。Pease の得た此の結果は觸媒の量が非常に多量で可成不正確ではあるが、定性的には本研究の結果とよく一致して居

26) 例へば M. Polanyi, Z. Elektrochem., 35, 561 (1929); J. Horiuti & M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 30, 1164 (1934) 等参照。

27), 28), 29) 前出, 4) 参照。

30) G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. [A], 171, 421 (1934)。

31) 前出, 3) 参照。

り、従つてその反應の機構も同様なものと思はれる。

zur Strassenの結果によれば反應溫度を 100°C .以上に高めると反應速度は氣相の水素及エチレンに關して通常の二分子反應の如き形を取るに至る。Ridealの結果も不完全ながら斯かる關係を表してゐるものと思はれる。又 Pease の銅に於ける結果も反應溫度を高めると(但し此の場合は 200°C .附近)反應が二分子反應に近附く事を示してゐる。本研究に於ても亦反應速度式(4)に就いて考へてみると、溫度を高めて α 及 β が非常に小さくなつた場合、明かに氣相の水素及エチレンに關して二次式が成立する事が豫想出来る。即ちこの傾向は總てに共通であつて、此の意味から反應機構を研究するには高温の反應よりも寧ろ本研究の如き低温の反應を調べる事が重要であると言ふ事が出来る。

次に從來得られた活性化熱の値としては Rideal が 1.8 Kcal., zur Strassen が 4.6 Kcal. を與へてゐる。又 Schuster³²⁾ はニツケルを含む活性炭に就て約 3 Kcal. を得てゐる。之等の値はいづれも水素壓に關する一次反應恒數の溫度係數から得られたものであつて、水素の吸着熱の爲に著しく見掛の値が小さくなつてゐる。本研究に於て得た 6 Kcal. なる値は此の點に於ては稍眞に近いと思はれるが、活性表面に於ける吸着量の溫度による變化が精確にわからない以上確實な事は言はれない。何れにしても觸媒反應の活性化熱は均一系氣相反應等と異なり觸媒の性質によつて夫々異なるものであるから、本研究の如く高温に於て觸媒を還元する時は當然活性化熱は大きくなるものと考へられる。

最後に反應速度の研究から歸納し得る觸媒表面の性質に關しては、本研究室に於て研究せられた一酸化炭素のニツケルによる分解及メタンの白金による分解に於てはいづれも反應速度の上に觸媒表面の不均一性が現れてゐる³³⁾に反し、本研究に於ては反應に關係する活性表面は均一なものとして實驗結果を説明する事が出来た。その最も主要な原因は本研究の場合は反應生成物が前二者の場合の如き反應抑作用を呈しない點にあると考へられる。即ち反應生成物が活性表面に於て非常に強く吸着されるか又は安定な化合物等を造る時は活性表面の性質は漸次變化して反應速度の上に表面の不均一性が現れて来るが、反應生成物の吸着が本研究の場合の如く非常に弱い時は活性表面の性質は反應中常に不變となり、随つて反應は主として最も活性な表面に於て行はれ、反應速度の上には均一表面であるかの如き作用を呈する。³⁴⁾ 故に若しも不均一性が現れるものとすれば、本研究の如く反應生成物の抑制作用がない場合は反應の終末に於て漸くそれが現れるものと豫想出来る。Fig. 12., 13. 等に於て反應の末期にいづれも多少直線關係から外れて来るのは此の點に結び附けて考へられない事もないが、反應の終期は實驗誤差も非常に大であるから之については現在の處詳細な論議は差控へる。

32) 前出、5) 參照。

33) 前出、1) 參照。

34) F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. [A] 108, 355 (1925). E. Cremer u. G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. [A] 144, 243 (1929), G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. [B] 5, 406 (1929).

摘 要

(1) 硝酸ニツケルを焼いて酸化ニツケルとなし、之を 450° 乃至 500°C . に於て還元した觸媒を使用して $0^{\circ}\sim -78^{\circ}\text{C}$. の範圍に於て種々の條件の下に反應速度を測定した。反應物質の濃度と反應速度との關係に關しては、通常の恒容反應以外に恒壓の反應も行ひ、反應の性質を一層明かにした。尙反應速度の溫度係數から活性化熱として約 6 Kcal. を得た。

(2) 實驗の結果を考察し、反應の機構に關して次の結論を得た。(i) 本研究に於ける水素添加は觸媒の活性表面に於て吸着されたエチレンと吸着された水素との間に行はれる二分子反應である。(ii) 斯かる反應機構に於て含まれる階段的諸過程の中、吸着相に於けるエチレンと水素との結合反應が全反應速度を決定する。(iii) エチレンと水素とは共に同一種の活性表面に吸着される。(iv) 活性表面に於てはエチレンは水素よりも強く吸着される。(v) 反應生成物エタンの吸着は反應が行はれる活性表面に於ては非常に弱い。

(3) 上記二分子反應は近似的に絶えず氣相と吸着平衡にある吸着相に於て行はれるものと假定し、Langmuir の吸着等溫式を適用して反應速度式を導き、之を實驗結果と比較吟味して、満足すべき結果を得た。

(4) 反應に對する他の機構として連鎖機構及び氣相の分子と吸着分子との衝突による反應機構等につき考察した。

(5) 本研究の結果を從來の研究結果と比較論議した。

終に臨み、本研究に對し終始御懇篤なる御指導を賜りたる堀場先生に對し厚き感謝の意を表す。

附記：本研究は日本學術振興會觸媒研究小委員會(第13小委員會)に提出したる論文の1編である。

昭和十年九月

京都帝國大學物理化學研究室に於て