HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化ニッケル・シリカ系混合触媒のエチレン重合反応に於ける作用機作
Author(s)	尾崎, 萃
Citation	觸媒, 14, 65-86
Issue Date	1957-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22517
Type	bulletin (article)
Note	学位論文; Doctoral Theses
File Information	14_P65-86.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

酸化ニッケル・シリカ系混合触媒のエチレン重合反応に於ける作用機作

尾　崎　　萃
(東京工業大学資源化学研究所)
(昭和31年11月受理)

Mechanism of Catalytic Action of Nickel Oxide-Silica Catalyst on Ethylene Polymerization

Atsumu Ozaki

Abstract

1. The activation of nickel oxide-clay catalyst for ethylene polymerization by heating it in vacuum and its deactivation by sorption of ether, water and carbon monoxide were observed.
2. The activation of nickel oxide-clay catalyst for ethylene polymerization was proved to be due to the dehydration of catalyst.
3. The activation of catalyst by dehydration or the deactivation of catalyst by sorption of ether was explained by that of the respective capacity of components of the catalyst, i. e., clay or nickel oxide, for adsorbing ethylene.
4. Carbon monoxide was concluded to poison the catalyst at a surface which was formed by the combination of the components of the catalyst.
5. Analyzing reaction products of the ethylene polymerization in the presence of deuterated catalyst, it was shown that D atoms in the catalyst were transfered into the polymer by being involved in the process of polymerization but not otherwise, i. e., by a simple exchange of hydrogen atoms between the catalyst and ethylene or polymer.
6. A mechanism including one state of ethylene adsorbed on the surface of the catalyst's components and the other combined with H of catalyst fits in well with the whole experimental results of this report.

第1章　触媒の賦活 …… 66
第2章　触媒の被毒 …… 72
第3章　重合反応過程に於けるH原子授受 …… 80

緒　　言

今日 C_2H_4 重合反応に特に有効な触触として知られている酸化ニッケル・シリカ系混合触媒の発見は，森川-Taylor[1] がニッケル-珪藻土触媒による実験において，C_2H_4 重合物を得たことに始まる。その後この実験事実は Farkas 等に引用され，ニッケル触媒における所謂解離

機作の一つの根拠とされたのであるが，小泉の研究[2]により，この重合能は珪藻土附ニッケル触媒の特質であつて，金属ニッケル触媒そのものにはその能力のないこと，及び酸化ニッケル・珪藻土触媒の方が更に優れていることが明らかにされたのである。

その後小泉の研究は更に続けられ，数々の成果を挙げているが，その要旨は次の如くである。

1. 酸化ニッケルを珪藻土，シリカゲル，或は活性白土等の如きシリカ含有物質に附着させたものは常温において極めて優秀な重合触媒である。

2. 反応は2重合体，3重合体，…… と逐次に進行する。

3. 低級オレフィン程重合し易い。

4. 見かけの賦活エネルギーは高々1 kcal 程度である。

5. 反応初期の律速段階は触媒表面上に物理吸着したオレフィン分子が，活性点に移動する段階である。以下この機作を“小泉の機作”と呼ぶ。

ところでこの小泉の機作には種々の実験的根拠が挙げられているが，尚不明確な点が多く特に活性点とは何であるか，何故オレフィン分子が直接活性点に衝突できないのかという点に答えていない。著者は本論文において小泉の研究とは別の角度から，酸化ニッケル・シリカ系混合触媒の C_2H_4 重合能を検討し，この触媒の作用機作を考察する。

まず第1章において触媒の賦活に伴なう触媒表面の変化を検討し，第2章においては触媒を各種の毒物で被毒させることにより，触媒表面の性質を知り，第3章において重水素化した触媒による C_2H_4 重合反応生成物の分析によつて，重合反応の過程に水素原子の授受が含まれるか否かを検討し，最後に以上各章で得られた実験事実を説明し得る触媒の作用機作を提出する。

尚触媒成分のシリカとしては，第3章を除き活性白土を使用した実験に基づく。

第1章 触媒の賦活とその内容[3),4)]

森川，小泉等の既述した研究においては，触媒を真空中で300～400°C に加熱してから使用している。著者が小泉の研究の追試を行なつた結果，先ず気付いた重要な事柄は，この真空加熱という操作である。すなわち真空加熱という操作を経なければ触媒能はなく，また真空加熱後も空気中に取り出して放置すると触媒能を失うということが判つた。既往の研究ではこの点に注意が払われていないが，この触媒を実用化する場合にはまず問題になることであり，また触媒の作用機作とも関係があるかも知れないから注目すべき点である。そこで本章では触媒の真空加熱による賦活の原因と，この賦活が触媒表面の如何なる変化に対応しているかを検討する。

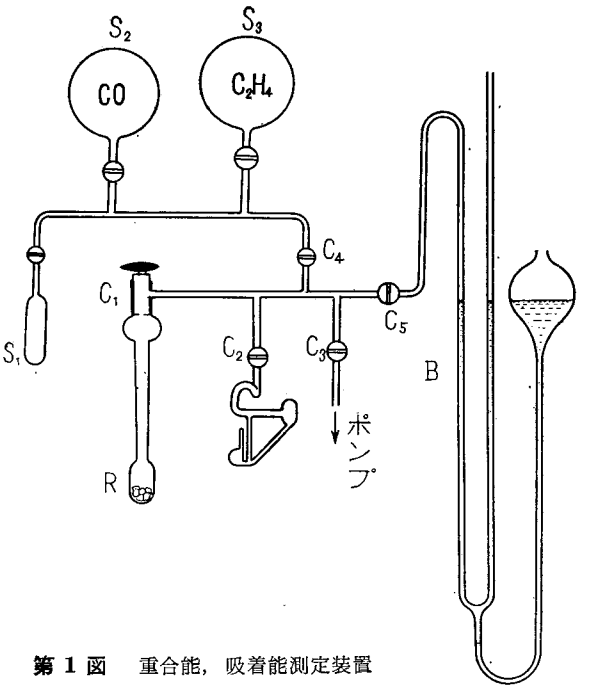
I. 実験試料

i) 触 媒 触媒成分の活性白土は水沢白土を $7N \cdot H_2SO_4$ 中で3時間煮沸したもので，処理した白土の分析結果は，SiO_2 83.3，Fe_2O_3 1.8，Al_2O_3 7.0% であつた。この処理白土を市販硝酸ニッケルの 0.2N 溶液に入れ，常温においてよくかきまわしながら，$0.2N \cdot NH_4OH$ を滴下してニッケルを沈澱せしめ，この沈澱を直径 1～2 mm に成型，乾燥後 500～600°C で1時間焼成して黒色又は灰色の製品を得た。

ii) エチレン C_2H_5OH を 400～450°C で活性白土触媒上に通じ生成するガスを NaOH，H_2SO_4 で洗つた後，液体酸素トラップに通じて C_2H_4 を捕集し，不凝縮ガスを除いた後 −90°C

のアルコール溶中で蒸発させて第1図ガス溜S_3に常に常圧より加圧になるように貯蔵した。

iii) 一酸化炭素　蟻酸を150℃に熱し真空に引いて溶けている酸素を除き，これに濃硫酸を滴下して発生するガスをソーダ石灰上に通した後更に液体酸素トラップ2個に通してから，第1図のガス溜S_2に採取した。



第1図　重合能，吸着能測定装置

II. 実験方法及び実験装置

i) 真空加熱処理　まず第1図に装置を示す。触媒容器Rに触媒を0.50または1.00 gとり，外部から電気炉で加熱して所要の温度にした後排気を始める。排気中の真空度は10^{-2}～5×10^{-3} mm Hg程度，排気の継続時間は30～180分である。400℃以上の温度では30分以上継続しても得られる重合能に変りがないことを確めたので30分とし，400℃以下の場合は180分とした。しかし400℃以下でも，30分の場合と180分の場合との重合能の差は最大20%程度であつた。

ii) 重合能測定　真空加熱を終つたら活栓C_1を閉じ，Rを反応温度25℃の水浴に入れC_2，C_3を閉じてC_4からC_2H_4を取出す。ビュレットBの水銀面を適当な位置にした後C_4を閉じ，Bの3つの水銀面が水平になるようにして目盛を読む。C_1の活栓を開くとC_2H_4が触媒容器に入つて反応が始まり容積変化が起るから，これをビュレットBで追跡してゆく。最初の1分間の変化にはC_2H_4の物理吸着による容積変化も含まれている(第2章参照)ので捨てて，C_2H_4導入後1分から5分迄の容積変化の触媒1 g当りの値を以つて重合能の尺度とした。

iii) 吸着能測定　吸着能は特に化学吸着の値を得るために低圧で測定した。まず吸着媒を前記の如く真空加熱し，吸着温度25℃とする。被吸着質C_2H_4またはCOをC_1，C_4，C_5，C_3で囲まれた硝子管内にとり，その中に含まれる廻転式マクレオドゲージで圧力を読む。次にC_1を開いてガスを吸着させ，一定時刻毎にマクレオドゲージの読みを取り，平衡値を求め

る。平衡値に達するまでの時間は通常1～4時間であつた。こうして得た吸着等温線から1/10 mmHgにおける吸着量を内挿して求め，吸着能の尺度とする。装置の容積は触媒容器を含めて150～200 ccである。

III. 実験結果と考察

A. 重合能の賦活とその原因

1. 重合能の真空加熱温度による変化

第2図は真空加熱温度(T)の変化に伴なう重合能の変化の模様である。この図に見られるように，T=30℃では賦活されず，それ以上ではTの上るにつれて重合能が増加して行くが，100℃と650℃との附近に重合能の極大点が，また200℃附近に極小点があり，650℃附近では全温度範囲の最大値を与える。この結果は酸化ニッケル66%を含む触媒について得られたものであるが，触媒の組成を変えても100℃附近に極大点，200℃附近に極小点があることには変りなかつた[5]。

2. 真空加熱処理による賦活の内容

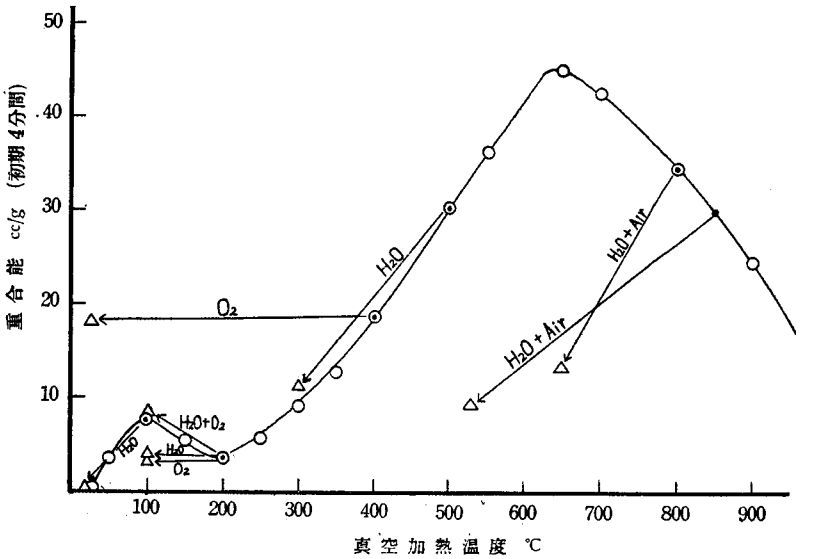
触媒を真空中で加熱する際に起り得べき変化のうち，賦活に関係があると思われる変化を挙げて見ると，次の2つを考え得る。

a) 構成成分間の固体反応による触媒の変化

b) 触媒表面から吸着気体または分解生成物の脱離

いまもし(a)が賦活の原因であるとすれば，必ずしも真空は必要でなく，加熱してから空気中に放置しても差支えない筈であり，またこの触媒は調製の際に500～600℃で焼いてあるから，600℃までの熱変化は既に受けていて固体反応は一応終つているとしてよい。そこで(a)は一応否定し(b)について考える。

触媒表面から出て行く物質を触媒成分の白土と酸化ニッケルとに分けて調べた。白土から



第2図 真空加熱温度による重合能の変化
酸化ニツケル66%触媒　反応 25℃

真空加熱によつて出て来る物質を液体酸素で捕集し，後で蒸発させたときの圧力からモル数を求めたところ，少なくとも400℃迄の真空加熱による重量減は全部水と考えて差支えないことを認めた。また酸化ニッケルからは加熱により水と酸素とが失われることがLe-Blanc[11]によつて報告されている。

そこで触媒から出る物質は水及び酸素とし，この何れが賦活に関与しているのかを次の方法によつて調べた。すなわち一定温度 T_1 で真空加熱した後，触媒に水又は酸素或はその両者を触れさせて放冷する。然る後 T_1 より低い別の温度 T_2 で真空加熱して後は普通の通り重合能を測定する。

こういう手続きの後測定された重合能がもし第2図曲線上の T_2 に対応する値であれば，その曲線上 T_1 及び T_2 に対応する重合能の差は T_1 における処理後に触媒に触れさせたガスの吸着によるものであり，従つて真空加熱温度を T_2 から T_1 に上げたときの重合能の増加又は減少はそのガスの脱離によるものであると推察される。また第2図の曲線上の T_1 に対応する値であれば，触媒に触れたガスは真空加熱温度を T_2 から T_1 に上げたときの重合能の変化に無関係である。

第2図に T_1 およびそれに対して選んだ T_2 において真空加熱した時の重合能を，それぞれ矢印で結んだ●および△で示す。いまこれを加熱温度の低い方から順次考えて行く。

i) 100℃以下の部分　この部分では水を触れさせただけで重合能を失い，iii)に述べるように酸素は無害であるから，水の脱離による賦活として説明できる。

ii) 100～200℃の部分　この部分では66% NiO触媒の場合酸素又は水の何れか一方のみを触れさせても100℃の極大を再現できず，酸素—水混合気を与えた場合初めて再現できた。ところが，NiO 28%の触媒では水のみで再現できたから，この部分の変化は触媒のNiO濃度によつてちがう。

iii) 200～650℃の部分　水のみを触れさせて低温側の値に近い値が得られた。一方酸素のみでは常温迄放冷して吸着させても重合能は殆んど減少しない。従つてこの部分の賦活は水の脱離によるとして説明できる。

iv) 650℃以上の部分　空気＋水の混合気を触れさせても650℃の最大値を再現できないばかりでなく，この部分の変化がもし可逆的であれば重合能が増す筈のところが逆に減少した値が得られた。すなわち650℃を超えて真空加熱すると，触媒に不可逆的な重合能低下を来す。

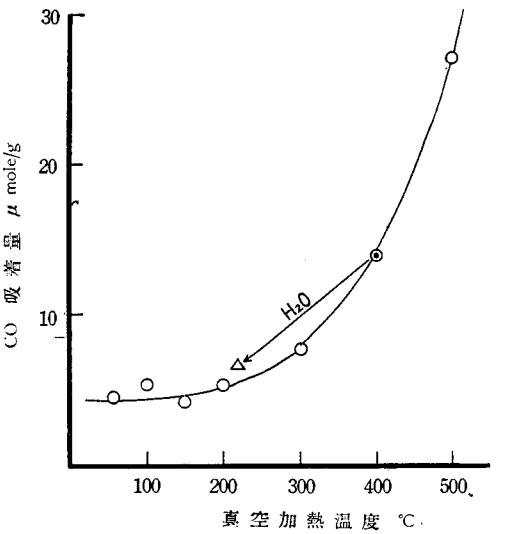
3. 推定の検証

上記推論によればこの触媒の賦活は脱水によるものであるから，650℃を超えない温度で触媒から水を除くことができれば，必ずしも真空加熱によらなくても賦活できる筈である。そこで硫酸と P_2O_5 とで乾燥した空気を400℃に加熱した触媒上に送り2時間乾燥した後，真空処理によつて賦活し得ない温度25℃に冷却してから排気して重合能を求めたところ，400℃で真空加熱を行なつた場合と同一の重合能を得ることができた。この結果は脱水によつて賦活が起るとの上記推論を完全に支持する。

B. 触媒の脱水賦活における触媒表面の変化

1. 表面積の変化　触媒の脱水賦活に伴なつて触媒表面に如何なる変化が起るかを知るために，先ず触媒表面積の変化を測定して見た。その結果，触媒表面積は真空加熱温度を常温

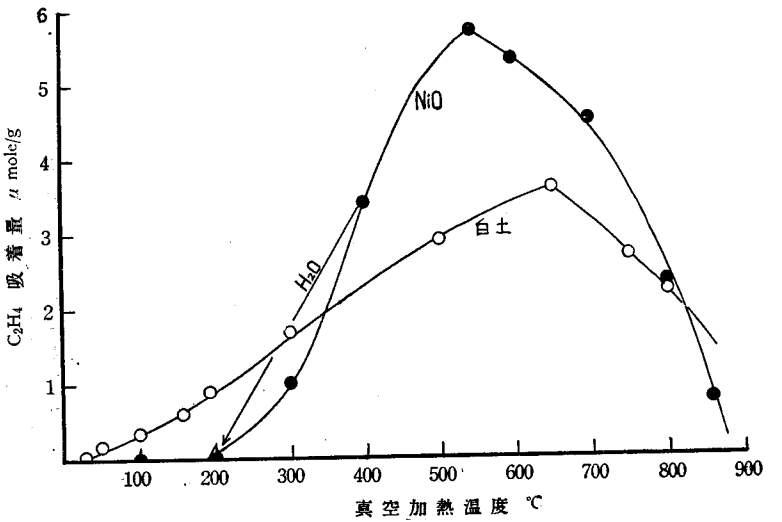
から200°C附近まで上げて行くときは，その温度と共に増して行くが，200°C以上600°C位までは全く変らない。この表面積が変らないという事は，触媒を調製後空気中で600°C迄加熱してあるため，触媒がある程度の半融を受けていることによつて生ずる現象として説明されたが触媒の脱水賦活を更にその内容に立入る手掛りとはならなかつた[4]。



第3図 CO吸着量の真空加熱温度による変化
酸化ニッケル66%触媒，吸着温度25°C，平衡圧0.1 mm Hg

2. COの吸着 25°C，低圧でCOの触媒に対する吸着量を，種々の真空加熱温度で求めたところ，第3図に示すような関係が得られた。即ち平衡圧0.1 mmHgにおけるCOの吸着量は真空加熱温度200°C附近より急に増加するように見受けられる。しかも第2図の場合と同様に，一旦400°Cで真空加熱した後水を触れさせて温度を常温迄下げ，更に220°Cにして真空加熱した触媒について吸着量を求めて見ると，図中△印で示した値となつて，曲線上の値に近い。従つてこのCOの吸着量の増加も重合能増加と同じく脱水によるものとして説明できる。しかもCO吸着量が増加し始める200°Cという温度は重合能の極小点である。このように類似点があるからCO吸着量の増加という現象は触媒の賦活と関係があるように考えられる。

3. C_2H_4の吸着 ところで上記の200°Cという温度は水酸化ニッケルの脱水による分解温度230°Cに近い[6]。またCOはニッケルと反応し易い物質である。そこで，触媒の重合能



第4図 C_2H_4吸着量の真空加熱温度による変化
吸着温度 25°C 平衡圧 0.1 mmHg

の極小点並びに触媒による CO 吸着量の急変する真空加熱温度が 200°C 附近にあるということは，触媒中の酸化ニッケル表面の変化に関係する現象かも知れない。このような理由から触媒成分たる酸化ニッケルと活性白土とについて C_2H_4 吸着量を測定して見た。触媒それ自身に対する C_2H_4 の吸着は，重合が起つてしまうから測れないが，両成分がそれぞれ単独のときには重合が起らない（白土では僅かに起る）からこの実験が可能なのである。第 4 図はその測定結果である。

i) 酸化ニッケルによる吸着　まず酸化ニッケルについて得られた曲線を見ると，C_2H_4 の吸着量は真空加熱温度が 200°C 以下のときは全く認められず，それ以上の真空加熱温度で急激に増加し，500°C 附近で最大値を示す。また第 2 図，第 3 図の場合と同様に，400°C で真空加熱後水蒸気を触れさせて徐冷し，再び 200°C で真空加熱した酸化ニッケルは C_2H_4 を全く吸着せず，NiO の曲線と同じ結果を与える。従つて酸化ニッケルによる C_2H_4 吸着能の賦活も脱水に基づくものとして説明できる。

ところで低圧吸着量 (0.1 mmHg) の変化から得たこの結果が常圧の場合にはどうなるかを調べて見ると，真空加熱温度 200°C でも，400°C でも吸着温度 25°C で同じ値 1.8 cc/g を与えることがわかつた。この酸化ニッケルの表面積は真空加熱温度 10～600°C の間で変らないことが判つている[4]から，C_2H_4 の物理吸着量も略々変りないものとして良い。従つて上記の事実は次の如く説明される。即ち上記の測定は大部分物理吸着を測定しているのであつて，化学吸着量の差は物理吸着測定の誤差範囲に入つてしまい，そのために真空加熱温度が 200°C でも 400°C でも同じ吸着量が測定されるのである。この説明に従えば，上記の如き酸化ニッケルの C_2H_4 吸着能の賦活は低圧吸着においてのみ見出されるものである。

以上の如く，触媒の重合能並びに CO 吸着能の賦活と，酸化ニッケルの C_2H_4 吸着能の賦活とは，真空加熱温度を上げて行くときそれらの能力が現われ始める真空加熱温度（以下臨界真空加熱温度と呼ぶ）が一致し，何れも脱水による賦活として説明できるという点で共通しており，注目すべき事実である。

尚 200°C 以下の真空加熱温度では，酸化ニッケルの C_2H_4 吸着能は認められないが，触媒の CO 吸着能は尚認められる。それでは酸化ニッケルの CO 吸着能はどうかを調べるために，30°C で真空処理した酸化ニッケルに CO を吸着させて見たところ，3/100 mmHg の平衡圧で 2.5 μ mole/g の吸着量がやはり認められた。従つて触媒の CO 吸着能は触媒中の酸化ニッケルによるものであり，しかも脱水賦活される部分，即ち C_2H_4 吸着能と平行的に増加する部分と，脱水賦活される前から存在する部分とがあるとしてよい。

ii) 白土による吸着　この場合は僅かながら C_2H_4 重合能をもつているので吸着実験中もし重合が起れば，過大な吸着量が測定されてしまう。そこで吸着等温線の可逆性を調べたところ，吸着曲線と脱離曲線とが略一致したので重合反応により生ずる吸着量の誤差を無視した。第 4 図の白土による C_2H_4 吸着量の真空加熱温度による変化は，真空加熱温度 30°C 以上で吸着量が認められ，その上昇と共に増加し 650°C で最大値を示す。

また III-A-2 に述べた如く，白土から真空加熱によつて脱離するものは水のみであるからこの吸着能の賦活も脱水によるものと説明される。

即ち白土の C_2H_4 吸着能と触媒の重合能との間にも，臨界真空加熱温度 30°C が一致し，何れも脱水による賦活として説明され，吸着能又は重合能の最大値を与える真空加熱温度 650°C が一致するという共通点が見出される。

C. 重合能と吸着能の関連性

前項において明かになつた重合能と吸着能との共通点は注目すべき事実ではあるが，ここに注意せねばならぬことは，この吸着能というのが，C_2H_4に関する限り触媒の吸着能ではなく，それ自体では重合能のない触媒成分が単独の状態で示す吸着能であるという点である。そこでそれ自体では重合能のない成分から，どのようにして重合能が生まれるかを考えて見る。

一口に云えば，白土と酸化ニッケルとを混合すると重合能が生ずるのであるが，その混合の仕方も単なる機械的混合や機械的混合物の熔融ではいけない[4]のであつて，触媒調製の項で述べたように出発物質として水酸化物の状態をとり，こういう状態で混合して何等かの結合を作らせておき，これを加熱分解して酸化ニッケル白土系とすることが重合能を得るためには必要なのである。云いかえれば触媒の中の酸化ニッケルと白土との接触面に化合物という明瞭な形をとるかどうかは別問題として，少なくとも両成分自体とは構造の異なる部分の存在が必要である。この部分を仮りに“活性表面”と呼ぶことにする。そこで触媒表面は次の3種に分けて考えることができる。

(1) 白土　(2) 酸化ニッケル　(3) 活性表面

前述の如く(1), (2)両表面の吸着能の賦活は重合能の賦活と多くの共通点をもつている。従つて重合能の2段の賦活は，その低温域の賦活が(1)の，また高温域の賦活が(2)の賦活によるとして説明される。この説明によれば，重合反応の成立には(1)又は(2)の賦活が必要なのであるが，この条件と前記の(3)表面の存在が必要であるとする条件とから成る重合能成立の前提条件は次の機作で満足される。

“C_2H_4重合反応において，反応する2つのC_2H_4分子のうち，何れか一方又は両方が(1), (2)表面の何れか一方又は両方に吸着した状態と，(3)表面にある状態とを経る”。

触媒の重合能最大値を示す真空加熱温度が，酸化ニッケルのではなく白土のC_2H_4吸着能最大値を示す真空加熱温度に一致していることは，この最大点を超えた温度で真空加熱したとき起る変化が半融の如き不可逆変化であるとして説明される。即ちこの触媒は白土粒子に酸化ニッケルを附けたものであつて，一般に担体に附けられた金属酸化物は半融を受け難いとされている[7]から，酸化ニッケル単独のときより安定であり，従つて触媒が半融を受け始める温度は土台となつている白土の方の性質によつて決まるとして説明される。

IV. 要　約

酸化ニッケル白土触媒のエチレン重合能は真空加熱することにより2段に賦活され，重合能と真空加熱温度との関係を示す曲線には真空加熱温度30°Cから200°C迄と，200°C以上との2つの温度域にそれぞれ山ができる。この何れの温度域の賦活も脱水による賦活として説明される。この脱水賦活は触媒成分単体のC_2H_4吸着能の賦活と共通点をもつていて，低温域の賦活は白土の，高温域のは酸化ニッケルの賦活によるとして説明される。これらの事実は「反応する2つのC_2H_4分子の中何れか一方又は両方が触媒成分の一方又は両方の表面に吸着した状態を経ることによつて重合反応が成立する」という機作で満足される。

第2章　触媒の被毒[8),9)]

第1章においては触媒の賦活を検討したのであるが，この賦活が脱水による賦活であるか

らには，水によつて被毒する事は当然予想されるし，またこの賦活過程で得られた仮説は逆に触媒の被毒過程をも説明せねばならない。本章においては水，アルコール，エーテル及び一酸化炭素による重合能並びに吸着能の被毒の実験結果を述べ，それについて前章の仮説を検証する。

I. 実験試料

i) エチルエーテル　市販品に金属 Na を投入，気泡が出なくなるまで新らしく Na を追加した後蒸溜し，これを液体酸素で冷却固化して排気し，次に再び温めて融けたとき気泡が出なくなる迄冷却固化を繰返す。2～3 回で充分である。これを第 1 図 S_1 に蒸溜し込んだ。

ii) エチルアルコール　市販無水アルコールに金属 Ca を加えて蒸溜し，以後は前記と同様にして別の S_1 にとつた。

iii) 水　蒸溜水を前記と同様にして別の S_1 にとつた。

触媒，C_2H_4，CO の製法は前章に準ずる。

本章で使用した触媒は特に断らない限り 45% 酸化ニッケルのものである。

II. 実験方法

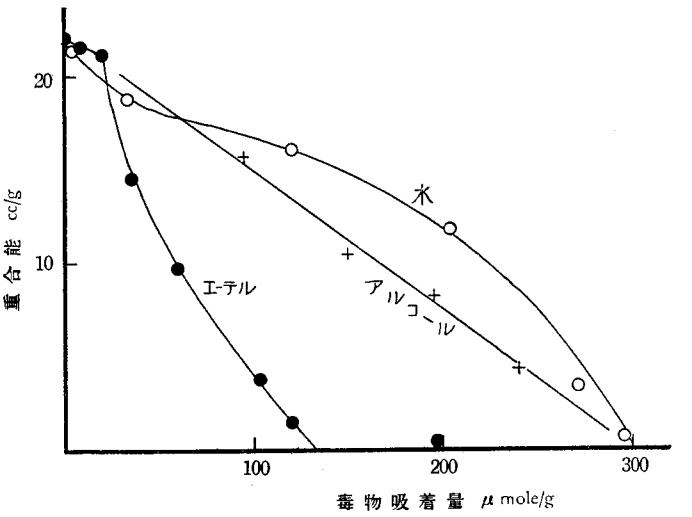
触媒又は吸着媒を 400°C で 30 分間真空加熱した後反応温度 25°C に戻し，前章吸着能測定の項で述べた要領で毒物蒸気の既知量を吸着せしめ，その後で重合能又は吸着能を測定した。毒物吸着後の平衡圧は CO を除き 1×10^{-2} mmHg 近く或はそれ以下であつた。また CO の場合も $(0.5\sim5)\times10^{-2}$ mmHg であつて，容積 25 cc の触媒容器中の気相に残つた CO は，そのときの CO 吸着量に対し高々 2% 程度であつた。そこでこれらの触媒容器中の気相に残つた毒物蒸気は毒物吸着量に対して無視した。

重合能の測定法は前章と同じであるが，吸着能の測定は前章の方法即ち吸着等温線を作つて 0.1 mmHg における吸着量を内挿する方法を止め，一定量，一定圧の C_2H_4 を一定量の吸着媒に与えたときの吸着量を以つて比較した。具体的な数値は実験結果の項で示す。この場合も真空加熱温度は 400°C，吸着温度は 25°C である。

III. 実験結果

A. 水，アルコール，エーテルによる被毒

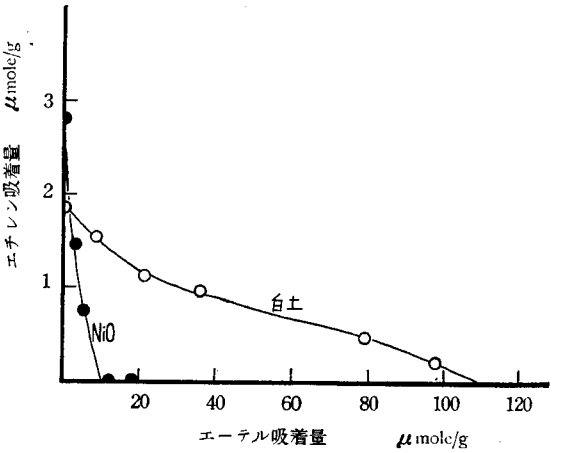
1. 重合能の被毒　水，アルコール，エーテルを吸着させた触媒は何れの場合にも吸着させてない触媒に較べて C_2H_4 重合反応の速度が遅く被毒することがわかつた。第 5 図は予め吸着させた水，アルコール，エーテルの量と，これに対応する重合能を示す。茲に重合能とは前章に同



第 5 図　毒物吸着量と重合能の関係
酸化ニッケル 45% 触媒　真空加熱 400°C　反応温度 25°C

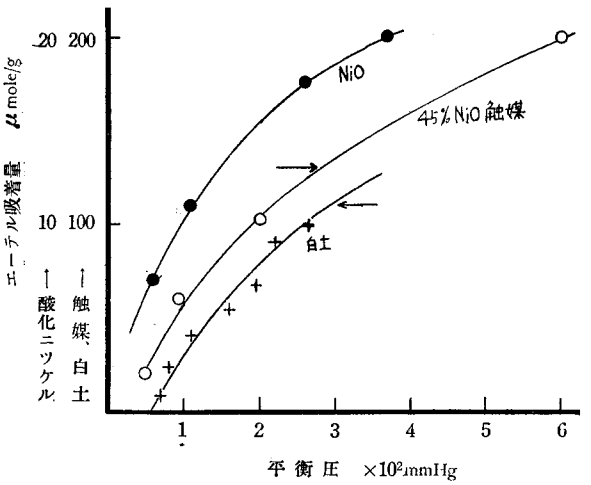
じく触媒容器に C_2H_4 導入後1分から5分迄の容積変化の触媒1g当りの値である。

この図に見られるように，毒物吸着量の増加と共に重合能は次第に減少して行く。3種の毒物を比較すれば，水，アルコール，エーテルの順に毒性が強くなる。ここで各曲線を横軸に外挿した値は，重合能を全く消失せしめるに必要な毒物の量であるから，これを致死量と呼ぶことにする。この致死量はエーテルで130，アルコール，水で300 μ mole/g である。



第6図 エーテルによるエチレン吸着量の変化
真空加熱温度 400°C 吸着温度 25°C

2. 吸着能の被毒 酸化ニッケル及び白土にエーテルを予め吸着させた後 C_2H_4 吸着量を測定した。吸着媒は常に一定量（酸化ニッケルは0.50 g，白土は1.00 g）とつて25 cc の容器に入れ，これに一定量142 cc×0.30 mm Hg の C_2H_4 を触れさせて吸着量を求めた。第6図はこうして得た吸着量と対応する毒物エーテルの吸着量との関係である。酸化ニッケル，白土ともにエーテル吸着量の増加と共に C_2H_4 吸着量が減少し，致死量は酸化ニッケルで10，白土で110 μ mole/g である。



第7図 エーテルの吸着曲線
真空加熱温度 400°C 吸着温度 25°C

3. エーテルの吸着平衡 以上の結果を考察するために，エーテルの25°Cにおける吸着等温線を触媒，酸化ニッケル及び白土について求めて見ると第7図に示すようになる。ここで注目すべきことは，触媒に致死量130 μ mole/g を吸着させたときの平衡圧が，白土に致死量110 μ mole/g を吸着させたときの平衡圧とほぼ等しく 3×10^{-2} mmHg となることである（図中矢印で示す）。酸化ニッケルでは致死量を吸着させたときの平衡圧は 0.9×10^{-2} mm Hg である。

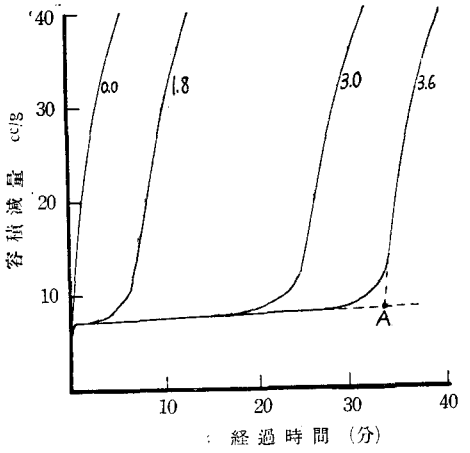
B. 一酸化炭素による被毒

1. COの吸着 水やエーテルは触媒成分の何れにもよく吸着するが，COの場合はどうであるかを先ず調べた[9]。平衡圧0.1 mmHg における吸着量は，単位表面積当りに直して酸化ニッケルの方が白土よりも約600倍大きく，従つて触媒にCOを吸着させるとき触媒中の白土表面への吸着は考えなくて良いことがわかつた。

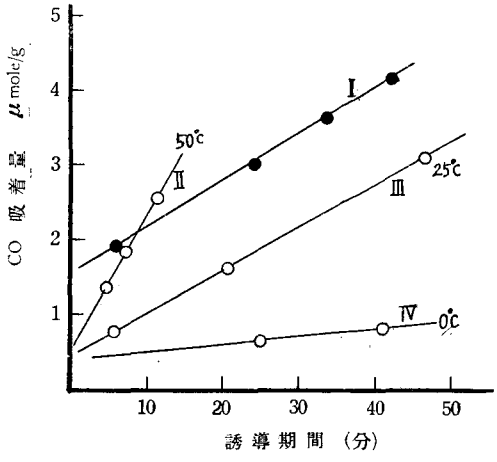
2. 重合能の被毒 COを吸着させた触媒上に C_2H_4 を送ると，一般に第8図のような

反応経過を示す。即ち最初 C_2H_4 の吸着による急速な容積変化があるが，すぐに終り，以後は直線的な微少変化が続く。それが或る時間続くと再び変化速度が増し，遂に無毒のときと同じ位の速さで変化する。図中各曲線に附した数字は与えた CO の μ mole/g の値である。即ち CO 吸着量に応じた誘導期間があつて，その後で反応が始まるのである。この反応開始後の速さはここに挙げた例では殆んど変りないように見えるが，CO 吸着量が増して行くと反応速度の減ずるのがわかる。いまこれを数字で示すために，反応開始点即ち誘導期間終了点を次のようにして決める。反応開始後の曲線を誘導期間中の容積変化を示す直線に交わるまで延長する。図中 A 点がその交点である。この A 点と A 点から 5 分後の時刻とにそれぞれ対応する容積減量の差は次表の如く CO 吸着量の増加と共に減ずる（触媒は酸化ニッケル 66%）。

CO 吸着量 μ mole/g	0	2.5	3.1	3.9	4.6	6.0
容積変化 cc/g	24.9	23.2	22.1	22.7	21.5	18.0



第 8 図　CO 被毒 C_2H_4 重合反応の時間的経過
酸化ニッケル 45% 触媒
真空加熱温度　400°C
反応温度　25°C



第 9 図　CO 被毒 C_2H_4 重合反応の誘導期間
真空加熱温度　400°C　反応温度　25°C
I：酸化ニッケル 45% 触媒
II, III, IV：酸化ニッケル 17% 触媒

次に C_2H_4 を送り込んでから A 点までの時間で示される誘導期間を CO 吸着量に対して目盛ると，第 9 図のように直線が得られる。第 8 図の結果から得られる直線が I で，触媒は第 5 図のエーテル被毒実験に用いたものと同時に作つた同一組成のものである。この直線の CO 吸着量軸上の切片は誘導期間を零に外挿したときの CO 吸着量であるから，反応を停止せしめるに必要な最小吸着量を与えるものと考えて，これをこの場合の致死量とする。直線 I では致死量が 1.5 μ mole/g である。

以上の結果は 400°C で真空加熱した場合であるが，酸化ニッケルの吸着能の賦活されていない 100°C 真空加熱の場合にも誘導期間を伴なつた被毒現象が見出された。

3. CO の解毒　第 9 図の直線の傾斜は誘導期間を単位時間増すに必要な CO 吸着量の増分であつて，CO の解毒速度と考えて良い。よつてこの解毒速度を反応温度を変えて測定し，解毒の賦活エネルギーを求めた。第 9 図の直線 II, III, IV はそれぞれ，50°C, 25°C, 0°C に

おいて，17% 酸化ニッケル触媒について求めたものである。これから解毒速度を求め，その対数を $1/T$ に対して目盛るとほぼ直線となつて 9.0 Kcal/mole の賦活エネルギーが求められた。

この場合の誘導期間が CO 吸着後の経過時間で変るかどうかを調べて見たが 1～2 時間程度の経過時間では変化がなかつた。従つて C_2H_4 なしに放置しただけでは解毒しない。

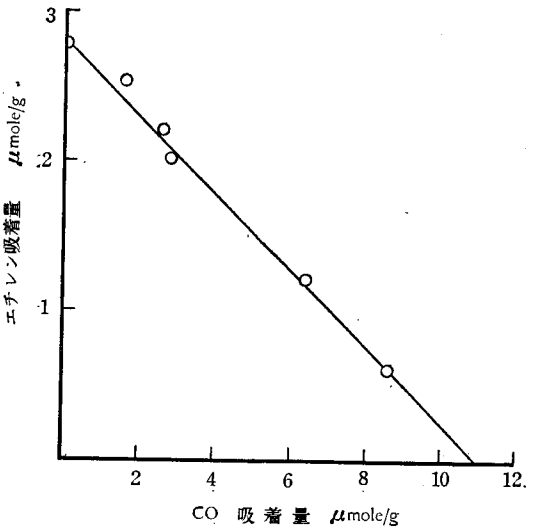
また水の影響を調べた。17% 酸化ニッケル触媒に CO 1.9 μ mole/g を吸着させ，次に異なる量の水を吸着させてから誘導期間を測定したところ次表のようになつた。

水吸着量 μmole/g	0	8.9	20	122
誘導期間 (分)	25	13	16	37

即ち水の吸着量が比較的少ない間は誘導期間が水なしのときよりも短縮され，C_2H_4 が触媒に触れる前に既に一部の CO が解毒されていたか或は水が C_2H_4 による解毒を助けたことになる。然し水の吸着量が多くなると却つて誘導期間が増し，水は重合反応を抑制するばかりでなく (III-A)，CO の解毒をも抑制することがわかる。また逆に同じ触媒に先ず水を 8.4 μ mole/g 吸着させ，次に CO を 1.2 μ mole/g 吸着させると，水を吸着させてなければ誘導期間 13 分の筈なのが，誘導期間が全然現われず，重合能は 17.5 cc/g のものが 23.4 cc/g に増加した。このように適量の水は CO の解毒を助け，或は CO と H_2O の共同作用により重合を促進する場合がある。

また CO による被毒は予め CO を吸着させておかなければ現われないのかどうかを調べた。即ち内容積 600 cc の恒容装置に 750 mm Hg の C_2H_4 と 3 mm Hg の CO をとり，これを循環してよく混合した上予め 400°C で真空加熱した後 25°C にした触媒上に送つて循環を続けた。最初約 5 時間は全く圧変化が停止し，5 時間後に圧減少が始まつたので液体酸素トラップで装置内のガスを捕集して見た。その結果圧が 0.3 mm Hg となり，CO が気相から殆んど失われていることがわかつた。即ち CO を C_2H_4 にまぜただけでも被毒は起りしかも気相の CO 圧が殆んどなくなると被毒は止む。

4. 吸着能の被毒 既述の如く CO は白土に殆んど吸着しないから，酸化ニッケルについてのみ調べた。酸化ニッケル 0.5 g を 25 cc の容器にとり，400°C で真空加熱後吸着温度 25°C で CO を吸着させ，182 cc × 0.26 mm Hg の C_2H_4 を触れさせたときの吸着量を測定した。第 10 図はその結果である。即ち C_2H_4 吸着量は CO の吸着量と共に直線的に減少し，11 μ mole/g で全く零になるものと見られる。この吸着に対する致死量は同じ酸化ニッケルに対するエーテル致死量 10 μ mole/g に近い。



第 10 図 CO 被毒酸化ニッケルのエチレン吸着能
真空加熱温度 400°C 吸着温度 25°C

IV. 考　　察

1. 賦活と失活の関係

前章において脱水によつて賦活されるとして説明された重合能が水によつて被毒することは当然のことながら，また前章の仮説が支持されたことに他ならない。水と同様な重合能の被毒現象を起すエーテルが，触媒成分のC_2H_4吸着能に対しても毒性を示し，しかもエーテル吸着量を次第に増して行つて触媒の重合能を消滅せしめたときのエーテル吸着平衡圧3×10^{-2} mm Hgは，白土のC_2H_4吸着能を消滅せしめたときのエーテル吸着平衡圧に等しく，酸化ニッケルのそれ0.9×10^{-2} mm Hgより高い。このことは重合能の賦活の臨界真空加熱温度30°Cが白土のC_2H_4吸着能の賦活の臨界真空加熱温度に等しく，酸化ニッケルのそれ200°Cに等しくないという事実に対応するもので，この真空加熱温度域における触媒の賦活が白土のC_2H_4吸着能の賦活であるとする前章の仮説によつて説明される。

同様な関係は酸化ニッケルの賦活の場合にも見られる。即ち酸化ニッケル賦活の臨界真空加熱温度200°Cで真空加熱したのち重合能を求めて見ると12.1 cc/gであつた。第5図エーテルの曲線についてこの重合能に対応するエーテルの吸着量を求めると50 μ mole/gである。次に第7図エーテルの吸着曲線について，50 μ mole/gの吸着量に対応する平衡圧を求めると0.8×10^{-2} mm Hgである。一方酸化ニッケルのC_2H_4吸着に対するエーテルの致死量10 μ mole/gに対応する平衡圧は，第7図より0.9×10^{-2} mm Hgであつて,前記0.8×10^{-2} mm Hgに近い。このこともまた重合能賦活の臨界真空加熱温度200°Cが酸化ニッケルのC_2H_4吸着能の臨界真空加熱温度に等しいという事実に対応し，この真空加熱温度域における触媒の賦活が酸化ニッケルのC_2H_4吸着能の賦活であるとする前章の仮説によつて説明される。

以上の如く前章に賦活の過程で得た仮説は本章の失活の過程で得られる事実によつて支持される。

2. 重合能及び吸着能の各致死量の関係

触媒成分の吸着能について得られた致死量はそれぞれ単独の状態のときの1 g当りの値である。ところが触媒の中の酸化ニッケルは触媒調製に当つて既存の白土粒子に附着させたものであつて白土表面上に分散している[5]ため，単独の状態よりも単位重量当りの表面積が大きい筈である。従つて先に得られた致死量に各成分の触媒中の重量分率を乗じたのでは触媒の吸着能の致死量にはならない。そこでまず触媒中の各成分の占める表面積を次の如くして推定する。即ち触媒中の白土は原白土と同一の単位重量当り表面積をもつとし，また白土と酸化ニッケルとの結合によつてできるとした活性表面の表面積は小さく，無視し得るものとする。すると触媒の表面積からその中の白土の分だけを差引いた残りが酸化ニッケルの表面積である。400°Cで真空加熱した触媒，白土，および酸化ニッケルの表面積をN_2-BET法により求めた結果は次表第1列にす示如くである。この値から触媒中の各成分の占める表面積を算出すると，

触媒中両成分に対するエーテル吸着量の割付け

	表　面　積 (m^2/g)	3×10^{-2} mm Hgでのエーテル吸着量 (μ mole/g)
触　媒 (45% NiO)	250	130
白　　土	165　(90)	110　(60)
酸化ニッケル	35 (160)	18.5 (85)

白土の分は重量分率0.55であるから $165\times0.55=90$，酸化ニッケルの分は $250-90=160\ m^2$ となる（括弧内に示す）。

次に触媒の C_2H_4 吸着能の致死量を推定する。致死量のエーテルが吸着したときの平衡圧は白土の方が酸化ニッケルのより高く 3×10^{-2} mm Hg であるから，触媒中の全吸着能が消滅する平衡圧はこの白土の方の値になる。第7図の酸化ニッケルに対するエーテルの吸着曲線から 3×10^{-2} mm Hg における吸着量 18.5 μ mole/g 即ち 18.5/35 μ mole/m^2 を得る。これに触媒1g中の酸化ニッケルの表面積 160 m^2 を掛けて括弧内に記した $\frac{18.5}{35}\times160=85\ \mu$ mole/g を得る。白土のも同様にして括弧内に示す 60 μ mole/g を得る。その合計 145 μ mole/g が触媒の C_2H_4 吸着能の致死量の推定値である。これは重合能の致死量 130 μ mole/g に近い。即ち重合能の致死量は触媒の C_2H_4 吸着能の致死量として説明し得る値である。

次に CO による被毒を考える。CO の白土に対する吸着は既述の如く無視できるから，触媒1g中の酸化ニッケル表面の C_2H_4 吸着能に対する CO 致死量を前記と同様の手続きで算出すると，$\frac{160}{35}\times11=50\ \mu$ mole となる。ところが重合能に対する CO の致死量は 1.5 μ mole/g である。従つてこの重合能の消失は C_2H_4 吸着能の消失より遙かに以前に起るものであつて，このことは重合能に対する致死量がエーテルの 130 μ mole/g に対して 1.5 μ mole/g という2桁の差がある事実と共に，CO 被毒をエーテル等による被毒からはつきりと区別するものである。

3. CO の解毒

CO の解毒に関する実験結果は次の4点に要約される。

i) C_2H_4 があれば解毒するが放置しただけではしない。

ii) 解毒の賦活エネルギーは約9 Kcal/mole である。

iii) 適当量の水は解毒を助ける。

iv) 25°C で気相に CO が 0.01 mm Hg 以上あると重合は起らぬ。致死量に対する吸着平衡圧は 0.01 mm Hg 以下だからである。

酸化ニッケル表面にあるとされている[11]過剰酸素による CO の酸化として解毒を説明することは，i) の事実によつてできない。一方 ii)，iv) は CO が C_2H_4 と反応して別の物質に変ることによつて解毒が起ることを示唆する。

この CO の解毒反応に関連して注目すべき報告がある。H. Koch[10] によれば，H_2SO_4 のような強酸触媒でオレフィンと CO とを反応させ，その生成物に水を加えれば脂肪酸を得る。この場合酸触媒によるオレフィンの重合反応は抑制せられ，オレフィンと CO との反応が主反応となる。そこでもし CO が毒する触媒表面が酸であるとすれば，i)～iv) の事実はこの Koch の述べている反応からの類推によつて説明される。即ち CO は触媒上酸性の表面に吸着し重合反応を阻止する。C_2H_4 があると C_2H_4 と CO との結合反応が起り，CO がなくなると C_2H_4 の重合反応が起り始める。賦活エネルギー9 Kcal/mole は解毒の内容が化学反応であるとすれば不当でない。適当量の水は C_2H_4 と CO との縮合生成物を脂肪酸に変えて CO の除去を助けるのである。

4. 毒物の種類による相違

水，アルコール，エーテルが何れもその吸着量の増加と共に重合反応速度を減じさせ，しかも致死量が同程度であることは，被毒の機作が同じであることを予想させる。これらに共通な1個の酸素原子が触媒に吸着するとすれば，次のようにこれらの毒性の強さの順序も説明される。即ち O 原子に C_2H_5 基が2個附いたエーテルは，1分子当りの表面被覆度が大きいから

最も毒性が強く，C_2H_5基1個のアルコールがこれにつぎ，C_2H_5基のない水は最も弱いとして説明される。考察(1), (2)によりエーテル等による重合能の被毒はC_2H_4吸着能の被毒として説明されるから，エーテル等が毒する表面はC_2H_4の吸着すべき表面とすることができる。

ではCOは触媒の如何なる表面を毒するのであろうか。考察(2)において見たように，C_2H_4吸着能がまだなくならない中に重合能が消滅するのであるからC_2H_4の吸着すべき表面ではない。致死量がエーテル等より2桁小さい事実を考慮すれば，考察(2)においてその表面積が無視し得る程小さいと仮定した活性表面こそ微量のCOで被毒され得る候補者である。

一方COの解毒と酸触媒によるCOオレフィン反応との類似に注目すれば，COの毒する表面は酸性の表面或はH^+のある場所としてよい。また致死量の面から候補者に挙げられる活性表面がH^+のある場所になる可能性は大きい。何故ならば酸化物混合触媒例えばSiO_2–MgO, SiO_2–Al_2O_3等は，両成分が結合すると強い酸性を示すことが知られており[16]ここで活性表面と呼んでいるのは両成分を結合することによつて新らしくできる表面に他ならぬからである。NiO–SiO_2系でも全く酸性の認められない純粋シリカゲル（次節）に水酸化ニッケルを附けただけで，Dimethyl yellowで赤く着色し酸性を示した。これは$Ni(OH)_2$とSiO_2とが何等かの反応を起したことに他ならぬが，Voorthuijsen[17]によれば，NiO–SiO_2ゲル系には，Ni-hydrosilicateができる。この反応はNiO–SiO_2ゲル系のみでなく，NiO–珪藻土系でも認められている[18]のであるから，NiO–白土系にも起きていると考えてよい。

以上の如く酸化ニッケルと白土との接触面に仮想している活性表面なるものが事実あること，およびそれが酸性を示すことには根拠がある。従つてCOは活性表面を毒するとして良い。

ところでCOは酸化ニッケルのC_2H_4吸着能をエーテルと同程度に毒するから，酸化ニッケルはCOに対してもエーテルに対すると同程度の吸着力を示すとしてよい。ところが重合能に対するCOの致死量は吸着能に対する致死量より遙かに少ないから，活性表面はCOを特に良く吸着するとせねばならない。

この相違は酸化ニッケルを含む触媒に対するエーテル等の吸着がO原子による吸着として説明された如く，COもまた酸化ニッケルに対してO原子で吸着するとすれば，C_2H_4吸着能に対する致死量が同程度であることを説明できる。一方活性表面に対する吸着はCOのみ特に強いのであるから，例えばC原子による吸着，或は解離吸着の如く，O原子による吸着以外の型をとるのであろう。

以上の如く，COが活性表面を，エーテル等がC_2H_4吸着表面を毒するものとして諸事実が説明される。この説明はC_2H_4吸着表面と活性表面とが共に重合反応の成立に必要であるとすることに他ならぬから，前章で得た仮説は本章の諸事実をも説明するものである。

V. 要　　約

酸化ニッケル白土触媒のC_2H_4重合能は，(1)水，アルコール，エーテル，(2)COにより被毒する。その致死量は(1)で100～300 μmole/g，(2)で1～2 μmole/gである。(1)による被毒は触媒のC_2H_4吸着能の被毒として説明されるが，(2)にはこれと同一の説明が成立せず，(2)は前章で触媒中に生成していると仮定した活性表面を毒するものとして説明された。

この説明はC_2H_4吸着表面と活性表面とが共にC_2H_4重合反応の成立に必要であるとすることに他ならぬから，前章の仮説は本章の実験事実をもよく説明する。

第3章 重合反応過程におけるH原子授受

従来オレフィン炭化水素の重合反応は酸触媒によつて促進せられる事が知られている[13),14)]。この場合酸はH^+をオレフィンに与え同時に別のH原子をH^+としてオレフィンから奪うことによつて重合反応を促進するとするのが一般的に支持されている説明である[13),15)]。

前章に述べた如く，COの解毒はH_2SO_4触媒によるオレフィンとCOとの反応に類似しているから，酸化ニッケル・シリカ触媒もその表面上にあるH^+の働きによつて重合反応を促進するのかも知れない。もしそうであつて，重合反応の過程にH^+授受の機作が含まれているならば触媒を多量の重水で処理することによつて重水素化した上でC_2H_4重合反応に使用すれば，生成するブチレンの中には重水素が含まれていなくてはならない。云いかえればC_4H_7Dができてくる筈である。このような推察に従つて酸化ニッケル・シリカ系混合触媒によるエチレン重合反応の過程におけるH原子授受の有無を検討した。これが本章の内容である。

I. 実 験 条 件

1. 触 媒

本実験は重合反応の過程で反応物質により拾われるD原子を検索することを内容とする。従つて重合反応以外の過程を経て反応物質の中にD原子が入つて来る事はできるだけ避けねばならぬ。ここで問題とする重合反応は前節までに述べた如く，酸化ニッケルまたはシリカ含有物質単独では認められないで，両者結合した状態で初めて見出されるものである。Hansford[12)]によれば，SiO_2-Al_2O_3は30℃以下でも2-ブテンとH原子の交換を行ない，これはSiO_2-Al_2O_3表面の重合，異性化，クラッキング等に有効なH^+との交換であるとされる。その重合異性化等に有効な固体触媒は多く酸性物質である。従つて重合，異性化能のある，あるいは酸性の物質は触媒成分として避けることにした。

ところで前節まで使用して来た活性白土は酸性物質である。また市販の珪酸ソーダからH_2SO_4で析出させたシリカゲルもそれ自身Dimethyl yellowで赤く着色して酸性を示し，僅か乍らC_2H_4重合能を有する。

ところがテトラエトキシシリコンを加水分解して得たシリカゲルはDimethyl yellowで赤く着色せず，C_2H_4重合能も全く認められない。普通のシリカゲルは珪酸ソーダから持ち込まれた不純物を含有し，そのために酸性を呈するものと考えられる。一方予備実験により上記純粋シリカゲルでも酸化ニッケルを附着させればC_2H_4重合能を示すことがわかつた。そこで本実験では上記純粋シリカゲルを用いることにした。

また酸化ニッケルの原料硝酸ニッケルは，通常これに含まれているコバルトをα-ニトロソ-β-ナフトールを用いて分離した上更に精製して用いた。

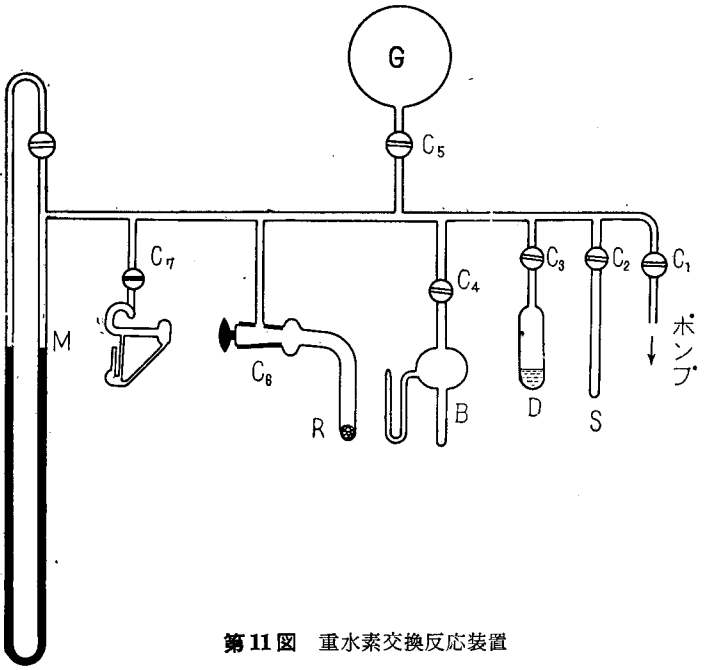
触媒の調製法は前節までのと同じで，前記純粋シリカゲルの未乾燥品を硝酸ニッケル水溶液中に懸濁させておき，ニッケルに当量のNH_4OHを加えて沈澱させ，沈澱をよく練り合わせた後棒状に成型して乾燥し500℃で1時間焼成した。触媒組成は酸化ニッケルが約30%であつて焼成後の触媒の色は真黒に近かつた。

触媒中の水分は次のようにして測定した。触媒を約1000℃で真空加熱して出て来る水を液体窒素トラップに捕集しその重量を秤つて触媒中の全水分とする。このときの触媒の重量減は得られた水の重量にほぼ一致した。そこで実際の実験に採用した100℃，3時間の真空加熱後

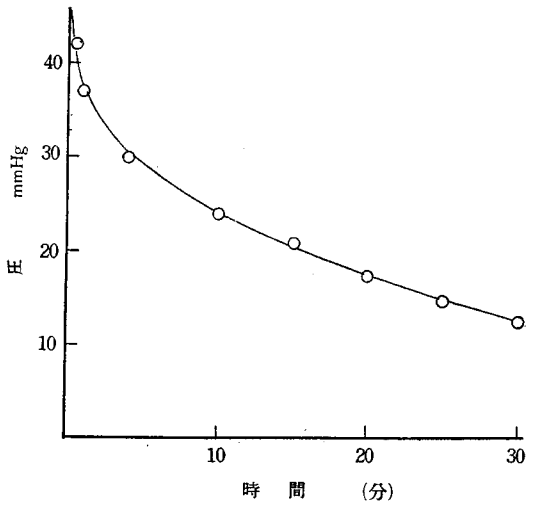
触媒の重量減を秤り，触媒中に残つている水分を計算した。このとき，大気中に放置した触媒1gにつき，40 mgの水を失い，尚51 mgの水を保持している。

2. 実験装置及び実験法

第11図に示す実験装置について説明する。まず触媒容器Rに触媒を3.00 g採取し，Rを電気炉で加熱して100°Cとし，3時間真空加熱する。次にC_1を閉じC_3を開いて重水溜DとRを接続し，Rを冷してDの中の重水を全部Rに移す。次にC_6を閉じRを常温に戻して一夜放置し，D_2OとH_2Oとの交換を完全にする。次にDを液体窒素浴に入れてC_6を開きRの温度を徐々に上げて100°Cとしこの間にRから出る水をDに集める。更にC_3を閉じC_1を開き，Rを100°Cにしたままポンプで3時間排気した後C_1，C_6を閉じRを反応温度0°Cとする。この時C_1～C_7は全部閉じた状態になつている。次に圧力計Mでガスの圧を読みながらガス溜Gから試料ガスを取出し，C_5を閉じC_6を開いてから一定時間毎にMの読みをとつて行く。30分後C_6を閉じ，C_1を開いてC_6の外側に残されたガスを急いで排気し，C_1を閉じC_4を開く。Bは内容積170ccのガラス球で，下部に細い盲管と横に小圧力計とをつないである。Bの下部を液体窒素で冷し，C_6を開き3時間放置する。この間もRの温度は0°Cに保つ。次にC_4，C_6を閉じ液体窒素浴を外してB中に集められている凝縮物質を蒸発させ小圧力計でその圧を読む，次に分析試料容器Sを液体窒素で冷し，C_2，C_4を開いてB中のガスをSに移し質量分析用の試料とする。質量分析は東京工大質量分析室に依頼した。



第11図　重水素交換反応装置



第12図　重水素化触媒によるC_2H_4重合反応の時間的経過

II. 実験結果

実験1. C_2H_4の重合

86% 重水1.275 gを用いて触媒3.00 gを重水素化し，98 cc×121 mmHg (18°C)のC_2H_4によつて重合反応を行なわしめた。C_6を開いてからの圧力変化は第12図に示

す如くである。

30分経過後 C_6 の外側に残つて捨てられた C_2H_4* は 98 cc×13 mm Hg であるから，R 内に入つた C_2H_4 は 98 cc×108 mm Hg (18°C) 即ち 0.58 m mole である。触媒中の水分は 153 mg 即ち 8.5 m mole であるから重合に与つた C_2H_4 は触媒中の水分に対しモル比で 1/14 以下である。また B に集められた物質は 170 cc×27 mm Hg (18°C) であつた。

こうして得た試料の質量分析の結果は C_4H_8 33%，C_2H_4 66% であつたから 170 cc×27 mm Hg のガス中に C_4H_8 は 9 mm Hg，C_2H_4 は 18 mm Hg あつたことになる。この C_4H_8 のモル数の2倍と C_2H_4 のモル数との和は先に R 内に入つた C_2H_4 のモル数 0.58 m mole の 58% である。

実験2. C_4H_8 の交換

本実験の目的は C_2H_4 重合反応の過程で平行して起る C_4H_8 と触媒との H 交換の程度を調べることである。実験1で使用した触媒及び重水を用いたから，実験1と異なる点は使用した重水が多少稀くなつていることで，触媒中の水と液相の水との間の重水素分配率を 1.0 とすれば 77% 重水となつている筈である。また試料の C_4H_8 は n-C_4H_8 で i-C_4H_8 は含んでいないが，C_4H_8-1 および C_4H_8-2 の混合物である。

この実験で触媒に与える C_4H_8 の量は実験1において生成した C_4H_8 の量と同程度になるのが望ましい。しかし実験1では生成した C_4H_8 を全部とり出してはいないから，C_4H_8 の量を正確に決めることはできない。そこで次のように推定した。実験1で R 中に入つた C_2H_4 (以下供給 C_2H_4 と呼ぶ) の中，最後に回収されずに残つた部分は，とり出した部分が既述の如く供給 C_2H_4 の 58% であるから，その残り 42% である。いまこれがみな C_4H_8 になつていたものとする。またとり出されたガスの 1/3 が C_4H_8 であつたから，重量ではその 1/2 である。従つて生成した C_4H_8 は両者の和で，供給 C_2H_4 の $42+58\times1/2=71\%$ である。供給 C_2H_4 は 0.58 m mole であるからそのモル数は $0.58\times0.71\times1/2=0.21$ m mole。

実際に 0.21 m mole (=98 cc×38.5 mm Hg (18°C)) の C_4H_8 をとつた。実験に先立つ重水処理，真空加熱，反応温度，操作等は I-2 実験法に述べた通りである。この場合には C_6 を開いた瞬間に M の読みが 1 mm Hg 以下となつたので C_7 を開いて圧を求めた。その結果4分後に 0.1 mm Hg，30分後に 0.07 mm Hg であつた。30分後に生成物を B に移し始めた直後の圧は 0.03，1時間後 0.01，2時間後 0.008，3時間後 0.007 mm Hg であつた。B に集められた物質は2時間後に 170 cc×9 mm Hg，3時間後に 170 cc×11 mm Hg (何れも 18°C) 即ち 0.10 m mole で，これが全部 C_4H_8 とすると原試料 C_4H_8 の 50% である。

III. 実験結果の解析

重合及び交換実験生成物並びに交換実験に用いた試料 C_4H_8 の質量分析結果を次表に示す。

質量数	ピークの高さ (mm) h							相対高さ ($h_{56}=100$)		
	28	29	41	55	56	57	58	56	57	58
重合	206.5	21.0	67.0	23.0	40.5	22.0	5.0	100	54.4	12.3
交換	42.0	20.5	145.0	34.5	65.2	4.7	0	100	7.2	0
C_4H_8	14.0	4.8	30.8	8.5	15.0	0.5	0	100	3.3	0

* 重合してできた C_4H_8 が R の外に拡散して出て来ていないことは，実験2で C_6 を開くと同時に圧が0近くなつたことで保証される。

各分析値の比較に便利なように，h_{56} を 100 として h_{57}，h_{58} の相対値を算出し，右欄に示した。但し h_{56} 等はピーク 56 等の高さである。この相対値から明らかなように，重合実験の生成物は $C_4H_7D^+$ に相当するピーク 57 および $C_4H_6D_2^+$ に相当する 58 が交換実験より著しく大きい。この分析結果には質量数 59 以上のピークは見出されなかつたから，C_6，C_8 等の重合物からの影響はないとして良い。従つて重合実験生成物には触媒の重水素が入つているものと認められる。

触媒中の重水素が生成物に移る過程には，次の 3 種の経路を考えることができる。

(1)　重合過程に含まれる水素原子交換

$$C_2H_4+D^+ \longrightarrow C_2H_4D^+ \xrightarrow{C_2H_4} C_4H_7D+H^+$$

(2)　重合後の交換

$$2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8 \xrightarrow{D^+} C_4H_7D+H^+$$

(3)　重合前の交換

$$C_2H_4+D^+ \longrightarrow C_2H_3D+H^+ \xrightarrow{C_2H_4} C_4H_7D+H^+$$

但し D^+ は触媒中の重水素を表わすものとする。前記交換実験は経路 (2) による交換の程度を調べたものに他ならない。分析結果から明らかな如く，重合実験生成物には交換実験生成物よりも遙かに多く C_4H_7D 或は $C_4H_6D_2$ が含まれている。交換実験の場合には最初から 0.21 m mole の C_4H_8 が触媒に与えられたのに対し，重合実験の場合には次第に増加して 0.21 m mole に達したのであるから，C_4H_7D の生成速度の差は分析結果から考えられるより更に大きくなる筈である。従つて重合実験の結果は少なくとも経路 (2) のみによつては説明し得ず，(1) または (3) を考慮しなければならない。

次に水素原子の交換に経路 (3) がどの程度寄与したかを推定する。(3) による寄与は，重合実験分析結果について，エチレン中の重水素分率 f_{D_2} をブチレン中の重水素分率 f_{D_4} と比較することによつて推定できる。

まず f_{D_4} を求める。ピーク 56 には C_4H_7D の破片イオン $C_4H_6D^+$ も含まれている筈であるからこれを

$$(h_{C_4H_6D^+}/h_{C_4H_7D^+})_{重合} = (h_{C_4H_7^+}/h_{C_4H_8^+})_{C_4H_8} = (h_{55}/h_{56})_{C_4H_8} = 8.5/15.0$$

とする。すなわち

$$h_{C_4H_6D^+} = (8.5/15.0)\cdot h_{C_4H_7D^+} \qquad \text{(i)}$$

また

$$h_{C_4H_7D^+} + h_{C^{13}C_3H_8^+} = 22.0 \qquad \text{(ii)}$$

$$h_{C_4H_6D^+} + h_{C_4H_8^+} = 40.5 \qquad \text{(iii)}$$

C^{13} の自然分布は 1% であるから

$$h_{C^{13}C_3H_8^+} = 0.04\, h_{C_4H_8^+} \qquad \text{(iv)}$$

(i)～(iv) の連立方程式を解き次の値を得る。

$$h_{C_4H_8^+} = 28.5 \qquad h_{C_4H_7D^+} = 20.9 \qquad h_{C^{13}C_3H_8^+} = 1.1$$

また

$h_{C_4H_6D_2^+} \fallingdotseq 5.0$

とすると，

$$f_{D_4} = \frac{h_{C_4H_7D^+} + 2h_{C_4H_6D_2^+}}{8(h_{C_4H_8^+} + h_{C^{13}C_3H_8^+} + h_{C_4H_6D_2^+} + h_{C_4H_7D^+})} = \frac{20.9 + 2\times 5.0}{8(28.5 + 20.9 + 1.1 + 5.0)}$$
$$= 0.070$$

同じ値から全ブチレン中の C_4H_7D の分率は 0.38 と算出される。

次に f_{D_2} を求める。ピーク 28，29 に対するブチレン破片イオンの寄与を前と同様に試料 C_4H_8 の分析結果から推定し次の方程式を得る。

ピーク 28 について

$$h_{C_2H_4^+} + h'_{C_2H_4^+} = 206.5$$
$$h'_{C_2H_4^+} = (14.0/15.0)\cdot h_{C_4H_8^+}, \quad h_{C_4H_8^+} = 28.5$$

ピーク 29 について

$$h_{C_2H_3D^+} + h_{C_2H_5^+} + h_{C^{13}CH_4^+} = 21.0$$
$$h_{C^{13}CH_4^+} = 0.02\, h_{C_2H_4^+}$$
$$h_{C_2H_5^+} = (4.8/15.0)\cdot h_{C_4H_8^+}$$

これを解いて

$$h_{C_2H_4^+} = 180 \qquad h_{C_2H_3D^+} = 8.3 \qquad h_{C^{13}CH_4^+} = 3.6$$

$$f_{D_2} = \frac{h_{C_2H_3D^+}}{4(h_{C_2H_4^+} + h_{C_2H_3D^+} + h_{C^{13}CH_4^+})} = \frac{8.3}{4(180 + 8.3 + 3.6)} = 0.011$$

f_{D_4} は f_{D_2} より大きいから，経路 (3) のみによつても重合実験結果を説明し得ない。換言すれば重合実験生成物に対する経路 (3) の寄与は高々 $\frac{0.011}{0.070}$ 即ち 16 %である。

経路 (2) の寄与を求めるため，同様にして交換実験について f_{D_4} を求めれば 0.0045 となる。

重合，交換両実験ともブチレンのモル数は既述の如く等しいから，重合実験における経路 (2) の寄与は高々 $\frac{0.0045}{0.07}$ 即ち 6.5% である。従つて (2)，(3) の両径路による寄与を合計しても重合実験結果を説明し得ない。換言すれば重合実験の結果は経路 (1) による寄与が約 80% 近いものとして説明される。従つて酸化ニツケル・シリカ触媒による C_2H_4 重合反応の過程において C_2H_4 は触媒中の H^+ と結合した状態を経るものと考えられる。

IV. 拾われた D 原子の数と CO 致死量との関係

以上の解析により，酸化ニッケル・シリカゲル触媒による C_2H_4 重合反応の過程において，反応分子 C_2H_4 は触媒表面の H^+ と H 原子の授受を行うことが明らかとなつた。この C_2H_4 重合反応は酸化ニッケル・シリカゲル系のみでなく，一般にシリカ含有物質に酸化ニッケルを附着させた触媒によつて促進されるのであるから[2]，上記結論は酸化ニッケル-白土系にも適用し得るものである。

一方酸化ニッケル白土系触媒について見出された CO の毒作用は，触媒中の酸性の活性表面において起るとして説明された。上記結論によれば，C_2H_4 重合能の成立には C_2H_4 と結合し得る H^+ の存在が必要である。従つて CO はこの H^+ と結合し，或はその近傍に吸着して H^+ と C_2H_4 との結合を阻止するものとし得る。

本章で使用した触媒のCO致死量は，実験の結果1 μ mole/g以下であることがわかつた。いまCO分子1個でH^+ 1個を毒するものとすれば，触媒中の利用し得るH^+の濃度は高々1 μ mole/gである。ところが(III)で見たように，生成したC_4H_7Dは$\frac{0.38\times 0.21}{3}=0.027$ m mole/g即ち27 μ mole/gと推定された。即ち上記CO致死量から推定される利用し得るH^+の数の27倍以上のD原子が拾われたことになる。然し触媒全体のD原子の数は，与えたC_2H_4モル数の$14\times 2\times 0.77=21.5$倍以上で，$8.5\times 2\times 0.77\times\frac{1}{3}=4.4$ m atom/gである。(14は触媒中の水と与えたC_2H_4とのモル比，0.77はH_2O-D_2O交換平衡に達したときの重水分率，8.5は触媒3 g中の水のm mole数)，従つて拾われたD原子27 μ atom/gの約160倍であり，拾われたD原子は触媒から充分供給され得る。そこで上記の事実は利用され得るH^+が他のH原子と絶えず交換を行なつて居て，その速度がC_2H_4重合反応の速度より遙かに速かつたことを示すものと見られる。

V. 要　約

純粋シリカゲルに酸化ニッケルを附着させた触媒を重水で処理し，この触媒を用いてC_2H_4重合反応を行なわしめ，生成物の分析を行なつた。分析結果からC_2H_4重合反応の過程で，C_2H_4と触媒上のHとがH原子の授受を行なうことが明かとなつた。この触媒上でC_2H_4と結合するH原子は他の直接にはC_2H_4と結合しないH原子と絶えず交換を行なつているものと推定された。

結　語

以上述べたところでは，C_2H_4が酸化ニッケル或は白土(シリカ)に吸着した状態と，触媒上のH^+と結合した状態とが共にC_2H_4重合反応の過程に含まれるという機作で全実験事実が説明される。ここに得られた機作は小泉の機作に比して次の2点を具体化した。

1. C_2H_4が先ず吸着する場所は酸化ニッケル又は白土(シリカ)の表面であつて，その吸着は物理吸着ではなく化学吸着である。

2. 小泉の機作で活性点と呼ばれている場所，本機作で活性表面と呼んでいる場所はH^+のある場所であつて，触媒両成分の結合により生ずるものである。

しかしこの機作において，活性表面の他にC_2H_4の吸着する表面が重合反応過程に“必要”であるかどうかは尚残された問題である。何故ならば，本論文に述べた実験事実の中，重合能と吸着能との共通点は，これを偶然の一致として片附けることもできるからである。

ただ，硫酸，燐酸などの重合用酸触媒でC_4H_8，C_3H_6などの重合を行なわせることは比較的低温でも容易であるが，C_2H_4は困難である。ここに取扱う触媒はむしろその逆でC_2H_4の方が反応し易い。この事実はH^+の他に尚一つ，重合能を支配する因子があることを示唆するものである。従つて上記吸着表面が必要であるという主張も不合理ではないが，この機作をより確実なものとするためには，このような吸着表面を必要とする根拠が更に見出されねばならない。従つてこの重合能が果してH^+のみで成立するものか，或は更にC_2H_4の吸着する別の表面を必要とするのかは今後も尚残された課題である。

総　括

1. 酸化ニッケル白土触媒のC_2H_4重合能は真空加熱により賦活され，この賦活は脱水による賦活として説明される。触媒成分たる白土及び酸化ニッケルがそれぞれ単独の状態で示す

C_2H_4吸着能の賦活もまた脱水による賦活として説明され，吸着能の賦活と重合能の賦活とはその臨界真空加熱温度が一致する。

2. この触媒に対する毒物エーテルの致死量は触媒のC_2H_4吸着能に対するエーテル致死量の推定値に近い値であり，また触媒に致死量のエーテルを吸着させた時の平衡圧は，触媒成分の一つたる白土にそのC_2H_4吸着能に対する致死量のエーテルを吸着させたときの平衡圧に一致する。

3. 1, 2の事実から重合能の賦活及び被毒は，C_2H_4吸着能の賦活及び被毒であるとして説明される。この説明は，重合能の増減に平行してC_2H_4吸着能を増減する表面，即ち酸化ニッケル又は白土の表面にC_2H_4が吸着した状態が重合反応の過程に含まれるとすることである。

4. 酸化ニッケルでも白土でも単独では重合能がないこと，および CO による重合能の被毒がC_2H_4吸着能の被毒としては説明しきれないことから，白土と酸化ニッケルが結合してできる第3の表面即ち活性表面が重合反応に必要であることを帰納した。即ち CO は活性表面を毒するものとして説明される。

5. CO の解毒に関する実験事実から活性表面が酸性であることを予想し，この予想に基づいて，重水素化した触媒によるC_2H_4重合反応を解析し，重合反応過程でC_2H_4が触媒とH原子の授受を行なうことを証明した。

6. a) C_2H_4が触媒中の酸化ニッケル又は白土の表面に吸着した状態と，b) C_2H_4が触媒上のH^+と結合した状態とが共にC_2H_4重合反応の過程に含まれるという作用機作によつて全実験事実が説明される。然しa)の状態が“必要”であるとするには未だ根拠が弱く，今後の解明にまつ。

附 記 本研究は東京工業大学斯波忠夫教授の御指導の下に行なわれ，同大学森川清教授，北海道大学堀内寿郎教授の御討論を頂いた。これらの諸先生に厚く謝意を表する。また重水を提供して頂いた東京都立大学千谷研究室に感謝する。

引 用 文 献

1) 森川 清： 工業化学雑誌, **41**, 694 (1938).
2) 小泉正夫： 日本化学会誌, **64**, 257, 263, 794 (1943).
———： 化学の研究, 第9集, 1～52.
———： 触媒, 3輯, 105 (1948).
3) 斯波忠夫・尾崎萃： 日本化学雑誌, **74**, 295 (1953).
4) 尾崎 萃： 日本化学雑誌, **75**, 1 (1954).
5) 尾崎 萃： 日本化学雑誌, **77**, 888 (1956).
6) G. F. Hüttig, A. Peter： Z. Anorg. u. Allgemein. Chem. **189**, 183 (1930).
7) J. T. McCartney, 他： J. Phys. & Colloid. Chem. **54**, 505-19 (1950).
8) 尾崎 萃： 日本化学雑誌, **75**, 4 (1954).
9) 尾崎 萃： 日本化学雑誌, **75**, 6 (1954).
10) H. Koch： Brennstoff Chemie **36**, 321 (1955).
11) Le Blanc, H. Sachse： Z. elektro. Chem. **32**, 58, 204 (1926).
12) R. C. Hansford： Ind. Eng. Chem. **39**, 849 (1947).
13) G. E. Langlois： Ind. Eng. Chem. **45**, 1470 (1953).
14) O. Johnson： J. Phys. Chem. **59**, 827 (1955).
15) 堀内寿郎： 触媒, 1輯, **67** (1946).
16) 池辺清・原伸宜, 他： 工業化学雑誌, **56** 722 (1953).
C. Walling： J. Am. Chem. Soc., **72**, 1164 (1950).
M. W. Tamele： Disc. Faraday. Soc., 8, 270 (1950).
17) J. J. B. van. Eijk van Voorthuijsen, P. Franzen： Rec. Trav. Chim **T70** 793 (1951).
18) J. J. de Lange, G. H. Visser： De Ingenieur, **58**, 24 (1946).