HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	觸媒ー物理學者に對する挑戰：(金屬觸媒によるエチレンの水素化)
Author(s)	BEECK, Otto; 森野, 米三//譯
Description	Reviews
Citation	觸媒, 6, 63-72
Issue Date	1950-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22414
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_P63-72.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Catalysis—A Challenge to the Physicist

觸媒——物理學者に對する挑戰
(金屬觸媒によるエチレンの水素化)

Otto Beeck*) Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945)

森野米三**)(譯)

緒　　論

觸媒法は化學工業に於いていよいよ重要な位置を占めつつある. アメリカに於ける航空燃料はこの論文執筆當時月産數億ガロンであるが, 殆ど例外なく合成されたものであり, それに用ひられる方法として接觸分解, 接觸アルキル化異性化, 水素添化, 脫水素反應である. ブナ S ゴムの主成分であるスチロール及びブタヂイエンは大部分觸媒法によつて製造されてゐる. 石炭の水素化或は Fischer-Tropsch 合成法による炭化水素の接觸合成は戰時中ドイツ經濟に重要な役割を演じた. 尙又アムモニア合成, 及び酸化, メタノール合成又は脂肪の水素化の如き昔時の觸媒法も無視すべきものではない.

以上の諸例は工業的經濟的見地よりの觸媒の重要性を示すに十分であるが, 同時に觸媒に關する進步を遺憾なく示すものである. それにも拘らず觸媒の基礎現象に對する吾々の理解は甚だ幼稚なものであつて觸媒の技術的進步は尙殆ど實驗的方法に依存ししばしば數千の物質を系統的に試驗する必要のある場合がある.

觸媒現象は J.J. Berzelius (1836) によつて觀察されたのが最初であり, 「觸媒」といふ述語は彼が用ひ始めたもので單にそれが存在するだけで, 自分は變化することなしに反應を促進する物質を意味した. 平衡系に於いては觸媒は平衡の成立を促進し, 平衡點においては正逆兩反應を同時に促進することは microscopic reversibility の法則の要求する通りである. 均一觸媒反應と不均一反應とを區別するが, 前者は氣體又は液體において觸媒が溶解してゐる場合, 後者は氣體——液體, 氣體——固體, 又は液體——固體界面で起り, 觸媒は普通液體か固體である場合である. 工業的見地から特に重要なのは不均一觸媒である.

觸媒の壽命は理論的に言へば無限であるべきであるが實際には使用中活性度が失はれる. その原因は (*a*) 側鎖反應によつて炭素等を生じ, 觸媒の表面をおほつて反應物質の近づくのを遮げるか (*b*) 側鎖反應による反應物質か生成物質の不純物が觸媒に毒作用を及ぼし, 觸媒に吸着され, 又は化學的に反應するか, 或は又 (*c*) 觸媒の燒成に際して過熱の爲に活性表面を失ふによる.

活性度の減少が酸化等の可逆反應による際は, しばしば觸媒を水素によつて還元して再度活性をとりもどすこともある. 毒作用が物理的な吸着の結果である時には作用を起さない氣體で洗滌することによつて再び賦活しうることもある. また炭素の生じた場合には空氣又は酸素と共に燒けば觸媒を不可逆的に變化させぬ限り十分であることもある.

觸媒と化學反應速度論

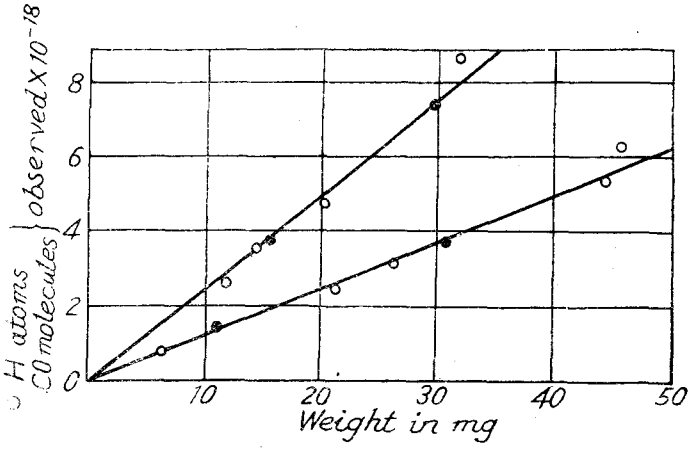
觸媒は實用上に使用され始めて以來, 工業化學者は毒作用, 活性度の減少, 觸媒の崩壞等の現象と戰ひ, また一定の反應に適當な觸媒を見出すための實驗に甚しい時間を消費せざるを得なかつた. 一方理論化學者は反應速度論的な方法で觸媒を研究したが, この方法では工業的に重要な不均一反應にはあまり成果をうることができなかつた. 反應速度論の基礎は簡單なことではあるが, 不均一反應に用ひると直接的でなく, また銳敏でない. 要するに反應速度論的な方法は反應生成物の量と反應時間, 濃度溫度との關係を定量的に決定してこの

*) Shell Developement Company, Emeryville, California

**) 東大教授, 東大理學部化學教室

結果に適した機構を作ることにある．この機構を作るには觸媒作用一般に適する反應段階に對する假定をおかねばならぬ．いま或る可能な機構によつて實驗との一致が得られた場合には，更に何かその機構で都合の悪い事實が觀測されるまでは，この機構が正しいものであると言はれる．

然し觸媒機構に關して解釋の誤つてゐる場合も決してないとはいへない．觸媒作用には少くとも次の五つの段階が含まれてゐる事を思へばこれは當然のことと云はねばならぬ．五つの段階とは反應物質が觸媒に向つて擴散すること，吸着，表面にての化學反應，脫着，而して最後に生成物が觸媒から擴散し去ること．之等の段階のうちで一番おそいものが全體の反應速度を決定する．或る反應の速度決定段階が何れであるかについて誤つた結論が下された場合がこれまでにも數多くあつた．これから考へるならば觸媒表面での分子の配置變換の機構を反應速度論のみから結論するのはまことに危險である．勿論速度論的方法を利用すべきであるが更に直接的な測定乃至は觀察に對する補助手段に留めるべきである．



第1圖　1 mm Hg に於いての（上の線）及び高眞空（下の線）の N_2 中で蒸着されたる Ni 膜への水素及び一酸化炭素の吸着を示す

又一方では全體としての反應速度の問題も最初にとりあげるべきものであつて，副反應による炭素等の生成を出來るだけ少くして目的物を最も多く生ずるに必要な觸媒粒子の大きさを 粒子の細孔の 平均半徑等を研究する必要がある，云ふ迄もなく極めて速かな反應は觸媒粒子の表面でおこり(この場合には孔は不必要である)極めておそい反應が細孔の內部表面でおこるであらう．細孔のある場合の反應速度を數學的に取扱ふことは，特に流體の場合に複雜で，未だ完全な解答は得られてゐないが，この方面の問題に就いては Watson,[1] Thiele,[2] Hurt,[3] Wheeler 等によつて貴重な結果が得られてゐる．

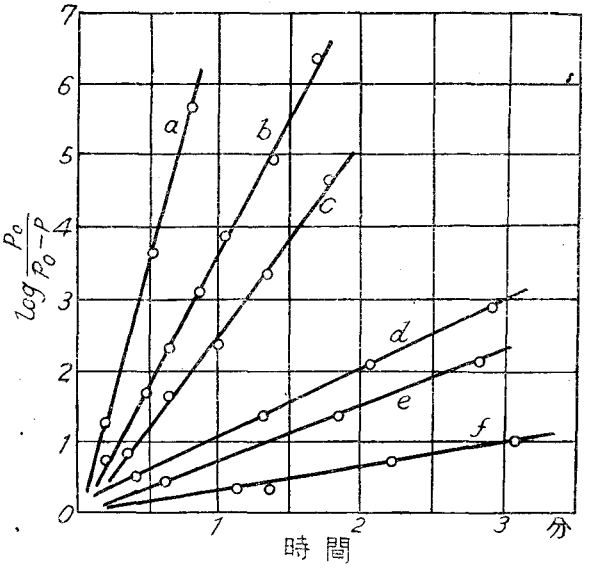
細孔系の反應速度を詳細に研究する爲にも觸媒の內部表面積の測定は重要である．この爲には Emmett, Brunauer, Teller[4] 等によつて行はれた Van der Waals 吸着を利用する方法が最も都合よい．表面積を極めて正確に測定するためにもただ等溫吸着線上の數個の點を決定するだけで十分である．等溫吸着線を測定すれば同時に細孔の分布狀態を決定することが出來る．ただしそれには Emmett-Brunauer-Teller の吸着理論と毛細管凝縮に關する Kelvin の關係式とを併用しなければならぬ．Wheeler は（未發表論文）細孔の分布が Gauss 函數に從ふことを明かにした．

蒸着金屬觸媒上に於けるオレフインの水素化

この報文に於ては反應機構を明かにする爲に機構の一般論によらず，物理的な方法を用ひた一例を示さんとするものである，次に述べる研究は完成したものとはいひ得ないが，觸媒の根本にふれるものであつて，觸媒機構を殆ど完全に說明した最初のものといへよう．

この研究の一部は既に發表したが，殘部はAAAS Gilson 島觸媒委員會に 1940—1944 年に呈出したものである．此處で取扱ふ問題は簡單な公知の反應であるが，なほ多くの實驗を行はねばならなかつた．その詳細な報告は今後發表する豫定である．[5]

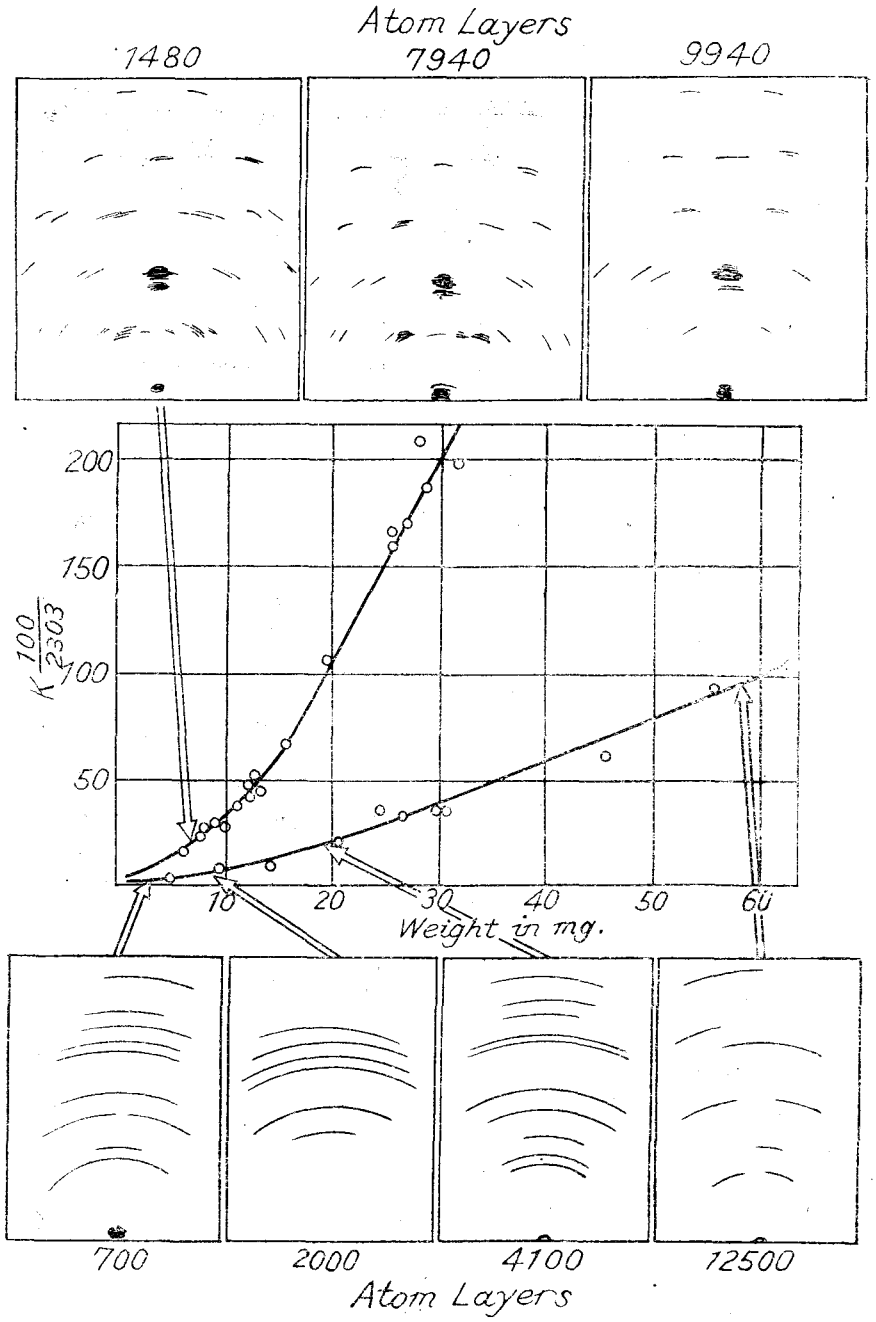
種々の見地からエチレンの水素化反應をえらんだ．この反應は速度論的な立場から廣く研究されてゐるもので 0°C 及び室溫で測定に好都合な速度をもつてゐる．更に重要な點は，この反應の觸媒がニツケル，パラヂウム，白金系を含む週期表第八族の純金屬であることである．從來は酸化物を水素で還元して觸媒をつくつてゐた．この方法によれば觸媒表面の大きいものを作りうるが，固有活性度（單位表面に就いての活性度）の常に同一のものが得られない．また水素又は酸素の痕跡を必要とするとの假說が一般に流布されてゐたが，之に反して高眞空技術を應用することにより．注意してガス拔きした純金屬線を蒸發して金屬觸媒を作ることに成功した．全硝子製のタービンにより連續的に氣體を循環しうるガラス容器中に固有活性度の大きい觸媒を作ることができた．かかる方法で高眞空中に作つた薄膜は極めて多孔質であつた，見かけの表面積 30 cm², 重量 50 mgr の薄膜は實は約 5000 cm² の內部表面積をもつてゐる．非反應ガス（例へばアルゴン 1 mm Hg）中にて蒸着すれば，同重量の薄膜は更に約2倍の表面積をもつてゐる．第一圖の上部の曲線は窒素 1 mm Hg 中で蒸着した Ni 薄膜による室溫の水素の吸着及び −183°C の一酸化炭素の吸着を示す．ただし同圖には吸着された水素は原子の數にて一酸化炭素は分子の數で表はし，これを薄膜の重さに對して圖示した．[7] 何れの吸着も化學吸着型（吸着熱大——これについては後節參照）であるから，圖より直ちに吸着は內部表面に比例することが判り，また水素の吸着は Langmuir と同樣に原子狀であるが一酸化炭素の吸着は分子狀であることが判る．（一酸化炭素は室溫に於ても −183°C の場合と同量吸着される．）空間格子表面の吸着の可能な點がすべて水素原子又は一酸化炭素分子によつて占められる．



第二圖 種々の觸媒に於て一次反應を示す對數曲線
（p_0 は最初の壓力，p は瞬間的壓力）

この薄膜によるエチレンの水素化は水素に關して嚴密に一次反應となる，即ち水素の壓力に比例する．第二圖には一次反應として對數目盛で種々の活性度を有つニツケル薄膜についてのエチレン水素化反應を圖示した．この直線の傾斜から反應速度恒數を求めた．[8] 以下すべてこの方法を用ひた．

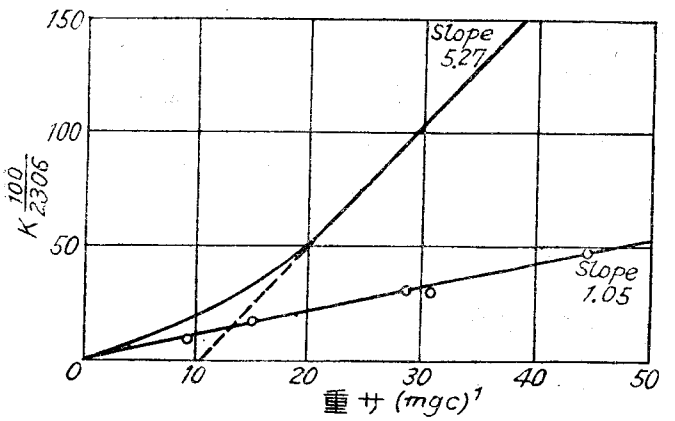
膜の活性度即ち反應速度恒數を求めると，豫期した樣に膜の厚さ即ち膜の重さに比例するが，氣體中で蒸着した膜は眞の表面積は2倍であるものが約 10 倍の活性度をもつてゐることが判つた．電子廻折によつて觀察する氣體中にて蒸着したニツケル薄膜は下地のガラス面に (110) 面を平行として，完全に並んでゐるのに對して，高眞



第三圖　蒸着ニツケル膜の電子廻析像（重さ及び活性度は矢印で示す上欄の像は 1 mm N_2 中で蒸着させた膜による上の曲線に對應するものであり，下欄の像は高眞空に於てなせるそれに對應する．原子層 7940, 9940 の方向性をもつた膜は非常に重く，圖中には示してない．）

中で蒸着した薄膜は微結晶が無秩序な方向をとつてゐる Debye-Scherrer 廻折像を示した．第三圖にその結果を示す．氣體中で蒸着した膜も厚さが極めて薄い場合には活性度低く，高眞空中で蒸着した薄膜も極めて厚くなると．幾分方向性を有するに至ることが判る．後者の方向性は液體空氣で冷却したガラス面に蒸着すれば防ぐことができた．第四圖はこの様にして作つた無秩序薄膜の 0°C の活性度を方向性の良好な膜と同表面積について比較したものである．

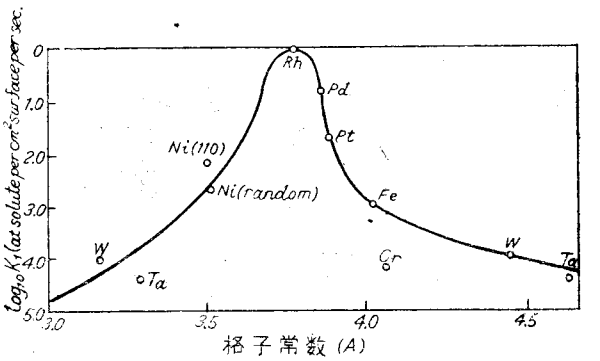
氣體中で蒸着した薄膜が方向性を有する原因は，今なほ詳細に研究されてゐない．之に關し重要と考へられることはニツケルの (110) 面は原子密度最少の面，いひかへれば，表面エネルギー最大の面である．氣體中にて同樣に鐵を蒸着すると (111) 面が下地に平行になるが，この面も原子密度最小で，表面エネルギー最大の面である．氣體の存在のもとに方向性が生ずるならば得られた面は，氣體に露出してゐるはずである．仕事函數は結晶面によつて異る筈であるから，接觸電壓又は光電効果に相異があれば，これを直接證明することにならう．この期待通り Paul A. Anderson[9] は岩鹽上[10]に作つた銀の (100) 面と硝子上の無秩序面とで，0.12～0.01 ヴオルトの接觸電壓の相異を報告してゐる．化學吸着と Van der Waals 吸着とを正確に比較するのも有効であると考へられるから，その實驗を現在計畫中である．



第四圖　同吸着表面に作つた方向性を持つ，及び方向性をもたないニツケル薄膜の活性度

同一金屬の薄膜が方向性を有するかどうかで，活性度に 5 倍の差があることは觸媒（少くとも水素化反應に對し）に結晶恒數の重要なることを暗示するものである．種々の水素化觸媒の活性度を，その結晶常數と比較して見る爲，クロム，鐵，コバルト，ニツケル，ロヂウム，パラヂウム，白金，タンタル，タングステン等の金屬について反應速度恒數の對數を結晶常數に對して圖示すると，第五圖となる．この曲線からロヂウムの活性度が最大であることが豫想され，ロヂウムについての實驗によつて認められた速度恒數の最大は約 2.75 A の所になるが，これはエタン分子の相對するメチル基の水素原子間隔とほぼ等しい．

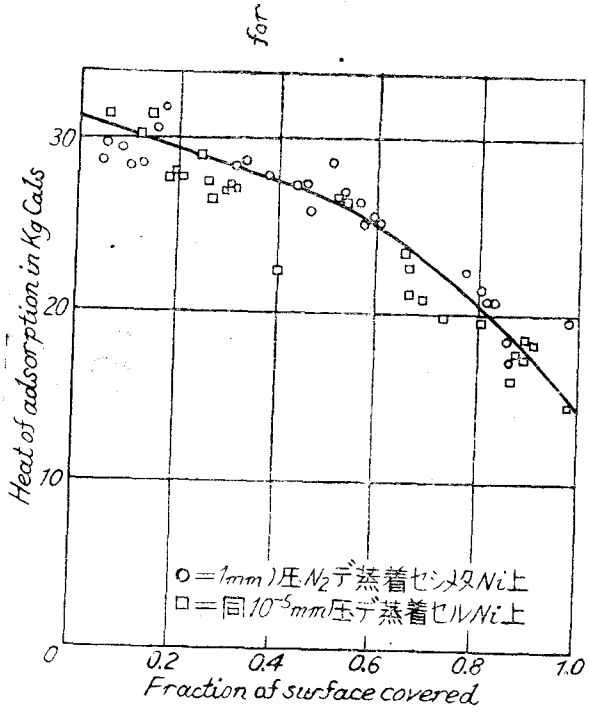
水素化反應の速度論的取扱ひの結果によれば，吸着された水素は觸媒表面を疎におほつてゐるにすぎないから速度決定段階は水素の吸着過程にあると考へて，吸着の活性化熱を結晶恒數と關係づけようとされる．岡本，堀内，廣田[11]はニツケル上に於ける水素の活性吸着を檢討して，ニツケルの結晶面の内，主なる三平面について相隣れる原子對につき活性化エネルギーを計算して (110) 面が最小値を有するとの結論に達



第五圖　格子常數 (Å) に對する 0°C に於ける活性度

した．又 Sherman 及び Eyring[12] は一對の炭素原子に水素が吸着される場合を量子力學的に取扱つて，吸着の活性化エネルギー最小なものは炭素原子間隔が約 3.6 Å であることを示したが，堀内等の計算は之を基礎とするものである．

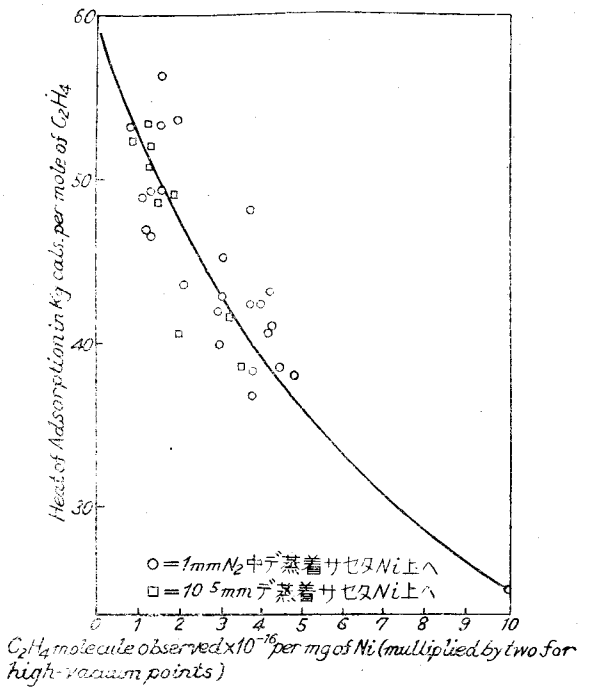
然るに水素の化學吸着はニツケル薄膜について方向性の有無に拘らず瞬間的に行はれる．これはニツケルに限らず測定したすべての金屬について室温に於ても −183°C に於いても成立する．これは活性化エネルギーが甚しく小さいことを意味する．從つて水素吸着の活性化エネルギーの差により實測した水素化反應測度の差を說明することは出來ない．（之とは逆に鐵に對する窒素の化學吸着の速度は室温では測定しうる程度に緩かであるが，100°C では著しく速い——これは活性吸着の好例である．[13]）



第六圖　ニツケル面への水素の吸着熱

水素化反應を更に明かにするために，各反應物質の吸着熱を測定した．その裝置の詳細は省略する．用ひた金屬薄膜は觸媒活性度の測定に用ひたものと同種のものであつて，第5圖にはニツケル面上の水素の吸着熱を示し，第七圖にはニツケル面上のエチレンの吸着熱を示す．この實際について特に重要なのは次の諸點である．吸着熱の測定は氣體は僅かづつ增加しつつ行つたが，その目的は薄膜の被覆度による吸着熱の變化を觀測する爲であつた．第六圖より判る樣に裸表面への水素の吸着熱は 30 Cal/mole であるが單分子層が完成すると 18 Cal/mole に減少する．また薄膜中の金屬原子の方向性の有無に拘らず室温に於ても −183°C に於ても同一の値となる．同樣の結果が Roberts[14] によつて得られてゐる．卽ち彼は眞空中で高温に熱して完全に清淨にしたタングステン纖維及び蒸着したタングステンに對する水素其他の氣體の吸着を研究した．その場合も本研究の場合も何れも單原子層の生ずるのは水素原子が各結晶點を占める時卽ち約 10^{-4} mm Hg の壓力の下に於ておこり，吸着は室温に於ても −183°C に於いても極めて速かである，吸着熱は裸タングステン表面で 45 Cal であるが殆ど完全におほはれると約 18 Cal に減少する．Roberts 及び本報告の結果を第八圖に示した．蒸着タングステン薄膜は多孔質であつて Roberts の使用した單一の針金に比して 10^6 倍の表面積を有してゐることを考へれば，兩者の一致は極めて良好である．Roberts は實驗結果を說明するに比較的簡單な理論を用ひて，結晶點に吸着された水素原子は互に斥力を有するものと假定した．これは水素原子が甚だしく離れてゐるので假定した樣に互に作用を及ぼしあふことが出來ないことを考へると，この假定は少し行きすぎの樣である．然し Wheeler は Eyring の吸着理論に從つて全く同じ結論に到達した．

蒸着金屬薄膜による實驗によつて，更に今一つの結果を得た．薄膜表面は多孔質であるから吸着分子は表面から內部に浸透する筈であるが，これは Roberts の實驗で分子は裸表面に亂雜に衝突するだけであるのと異



第八圖 ニツケル上のエチレンの吸着熱

つてゐる．從つてもし吸着分子又は原子が自由に動きうるのでなければ薄膜の內部が滿たされないうちは增加した氣體に對する吸着熱は同一となるはづである．實驗結果も又この推測を支持する．一酸化炭素及び酸素の吸着熱も實驗を行つたすべての金屬について氣體の量に無關係に常に同一であるが，表面が飽和されると急激に減少する．また −183°C に於ける鐵に對する水素の吸着も同樣であるが，室溫に於ては水素は鐵の表面を移動しうるので表面がおほはれるに從つて吸着熱は減少する．實驗の詳細については後に報告する．

エチレンの吸着熱も同樣の特性を示すが，この場合には自己水素化が起るので複雜となる．卽ちエチレンを觸媒表面に加へるとエチレンの一部はエタンとなる．研究の結果によればエチレンは吸着されると水素原子2個とアセチレン基とに分解される．かくしてできたアセチレン錯合體（かりにかく名付ける）は觸媒表面の水素化反應に對する毒作用を及ぼす．水素化反應が過剩のエチレンによつて抑制されることは衆知の事實であるが，これと關聯したことである．

吸着されたアセチレン錯合體の水素化反應に對する役割を考へるに先だち，水素及びエチレンの吸着熱の結果を檢討しよう．水素化反應の全反應熱は直接の熱測定又は結合エネルギーによる計算から求められるが，この觸媒反應に於ては三段階が重要である．卽ち反應物質の吸着と，觸媒表面に於ける原子の組直しと，脫着であるが，之等の反應熱を加へ合はすと全反應熱 32.5 Cal とならねばならぬ．水素の吸着熱は裸の表面について約 30 Cal と測定した．水素化反應には水素が化學吸着を受けることを要するから，反應の殆どすべてが水素の吸着過程で費されることが判る．この結果から重要な結論が得られる．エタンの脫着熱は零であるから（エタンは測定しうる範圍で吸着されない．）觸媒表面に於ける原子の組直し，卽ち水素とエチレンの反應に對しては約 2.5 Cal が殘されるのみである．從來は表面に於ける二分子反應には，兩反應物質が同時に吸着されることが必要であると考へてゐた．然しこれは明かに水素化反應では不可能である．何となればエチレンの吸着熱は裸表面について 60 Cal である．從つてエチレンは結晶面から2個の水素原子を同時に拾ひ上げると考へねばならぬ．故にこの際結晶恒數によつて左右される水素原子間隔が重要な役割を演ずる事は容易に想像しうる所であらう．水素を豫め吸着させておいた低壓實驗によれば．エチレンと吸着された水素との反應は極めて速かなので，この段階は全體の速度決定段階とはなり得ない．水素の吸着段階も同樣である．從つて反應速度はアセチレン錯合體におほはれない表面積，換言すれば水素の吸着に自由であつて，水素化反應に利用しうる表面の割合によつて決定されることになる．約 150°C 以下の低溫度反應に於ては水素は全く吸着されるので，水素化反應に利用しうる表面は常に水素によつておほはれてゐる，またエチレンはこの水素化反應

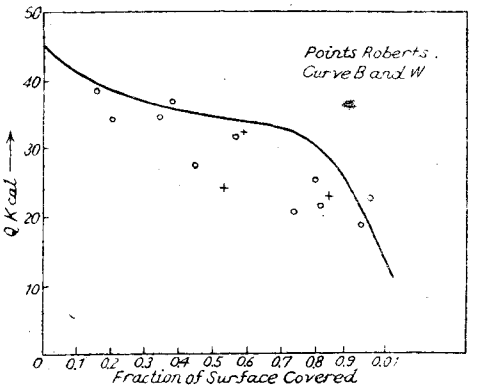
には吸着される必要がないから，水素化過程の速度はエチレンの蒸氣壓に比例しなければならぬ．この結果として得られる結論は水素化過程に利用される表面積は水素の蒸氣壓に比例し，エチレンの氣壓に逆比例しなければならぬことになる．何となれば全反應は水素の氣壓に比例してエチレンの氣壓に無關係であることが見出されたからである．卽ち

$$\frac{dp_{C_2H_6}}{dt}=kp_{C_2H_4}\frac{p_{H_2}}{p_{C_2H_4}}.$$

又は

$$\frac{dp_{C_2H_6}}{dt}=kp_{H_2}$$

これはまた有毒なアセチレン錯合體が水素化されて表面から取去られることを意味する．而して全反應速度を決定するものは，この錯合體が取り去られる速度であると考へねばならぬ[15]．換言すれば所要の反應生成物を作る水素化反應は極めて速かであるが，これに比較しておそい第二の水素化反應によつて抑制されてゐるのである．勿論いづれの反應も結晶恒數を考慮することが必要ではあるが，おそい反應に於てのみこの影響が觀察の範圍に現はれて速度決定因子の一部となるのである．



第八圖　タングステン上の水素の吸着熱；

次の事實は以上の一般的結論を支持するものである．初期の反應速度は過剩のエチレンによつて抑制される．實際にエチレンを加へてから短時間高眞空にすると自己水素化によりアセチレン錯合體の單分子層を作りうるが，豫めこの單分子層を吸着させておくと全水素化反應速度を 50% も減少せしめる．

勿論速度決定段階であるおそい反應を主反應と區別して研究することは不可能である．然しニツケル面に衝突したエチレン分子が全部反應をおこすものと假定すれば水素化反應に有効なのは全表面の 10^{-6} にすぎない．構造因子のために衝突の中百分の一乃至千分の一だけが反應をおこしうるとしても有効表面は全體の 10^{-4} または 10^{-3} であり，ロヂウムの場合で 10^{-2}～10^{-1} である．

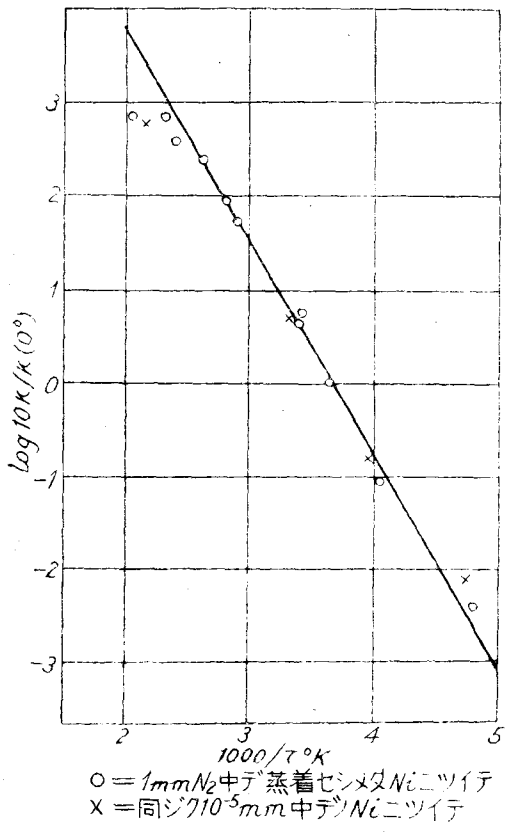
豫め吸着されたアセチレン錯合體を水素ガスで除去する速度を測定すると，室温ではニツケル面の 20% を清淨するのに數時間を要するに對して，ロヂウムでは數分間に 80% が清淨にされる．ロヂウムについては水素の氣壓を增し，温度を上げると，この影響は容易に加速される．

水素化の全反應速度による變化を第九圖に示す．但し速度の對數を $1/T$ について圖示した．（便宜上 $\log K/K_0$ を用ひた．K は任意の温度に於ける速度恒數，K_0 は 0°C の速度恒數である．また $1/T$ は 1000 倍にした．）−80°C と +150°C の範圍で直線となることは，この温度範圍で活性化熱が Arrhenius の式

$$k=Ce^{-E/RT}$$

に從つて一定であることを示す．ここに k は全反應速度，E は活性化熱，C は常數である．速度はアセチレン錯合體の水素化によつて抑制されてゐるのであるから，E は“見掛け上”の活性化熱である．アセチレン錯合體の水素化は勿論全水素化に有効な觸媒表面の平衡條件を決定する原因の一つにすぎない．この原因の內には水素の吸着速度，水素化反應によつて水素の除去される速度，エチレンの吸着速度が含まれるが，これらの段階は何れも極めて迅速である．またエチレンの吸着はエチレンの解離によつて水素化の作用をもつ水素原子二個を表面にもたらすことになる．之等の反應と同時にアセチレン錯合體の水素化反應が緩かにおこる．

水素の吸着及びアセチレンの吸着はいづれも今考へてゐる温度，壓力の範圍では溫度に無關係であつて，[16]その吸着熱は活性化熱に影響を與へない．ここに重要なのは，この實驗の條件では活性化熱は 10.7 cal であり．第九圖より明かな樣に，薄膜の方向性の有無に無關係であるばかりでなく，鐵，白金，パラヂウム，ロヂウムについて反應速度が 1000 倍から變化しても常に一定である．從つて反應速度に於ける相違は Arrhenius 式の恒數 C によつて決定されることとなる．この點の理論的關係を詳細に議論することは，本報告の範圍を逸脫するものと云はねばならぬ．



第九圖　水素化の全反應速度と溫度との關係

本報告の結果は活性中心の概念と重大な關係をもつてゐる．活性中心は“超格子原子”と考へられ主として觸媒毒の速度論的な問題に基礎づけられたものである．[17,18]この假定は多くの現象を說明するのに有効であつて，活性吸着の概念と同樣に觸媒を理解するに甚だ重要なる手懸となる．この二つの概念は此處に新しい立場を得た．本報告の結果によれば少くとも金屬觸媒に於いては觸媒表面は一樣であつて，その活性度は特定の結晶面に於ける（普通の）格子間隔によつて支配されることとなる．卽ち少くとも思想的にいへば Balandin の“多層說”，または彼より以前では Burk の“多層吸着”の假定を支持するものであつて，觸媒中心の幾何學的構造に觸媒作用を求めた假定と同じ思想である．

活性吸着の本來の概念は低溫に於ける Van der Waals 吸着とは異り，高溫にて屢々見出される强い結合型式が，活性化熱を必要とするおそい反應であることを要求するものである．然るに本研究の結果は Roberts の研究と同樣に吸着熱の大きい吸着が廣い溫度範圍內で瞬間的におこり，活性化熱がきはめて小さいことを示す．この過程を“化學吸着”と呼ぶこととして，活性化熱の不必要な吸着熱の大きいものをすべて包含するものとするならば“活性吸着”なる言葉は活性化熱の小さくないもの，いひかへれば溫度の上昇とともに吸着速度が大となるものを意味するものとしなければならない．

結　　語

著者の希望するところは，水素化反應の最近の研究の概要を讀者に示して，觸媒問題の研究者が當面してゐる種々の困難に關しての知識を與へんとするものである．迂路を辿りつつこの反應を追跡すれば行き着くところは Arrhenius の C-因子であつて，ニッケル（方向性の有無）又はその他の金屬表面からアセチレン錯合體を除去する速度に影響を與へ，これが水素化反應の全速度に大きい相違をもたらすものと思はれる．

化學反應速度論の最も重大な問題は“頻度因子（frequency factor）”を更に基礎的な分子恒數より導くにある．この領域は簡單な均一系反應に於いても，更に不均一系反應に於いても，いまなほ進步のおくれてゐる

る分野である．既に以前に認められた[19]様にこの“頻度因子”は熱力學的には，エントロピー因子に相當するもので“活性化のエントロピー”と稱せられてゐる．このエントロピーは一部は“構造因子(Steric factor)”又は“敏感部分 (Sensitive districts)”によつて起る．反應速度に於ける相違を定量的に觸媒の結晶恒數の差異と關係づけたのは，本研究が最初であるが，これと同時に反應速度に於ける相異が“活性化エントロピー”によるものであることを明かにした．とはいへ活性化エネルギーと活性化エントロピーとが完全に分離しうることは驚異に値することである．これは畢竟種々の金屬が結晶恒數の相違に拘らず，水素及びエチレンの吸着に對しては常に殆ど同一の擧動を示すのによるものと云はねばならない．

不均一系反應の根本問題は固體の物理學に十分の關心がなくては解決できないことは疑ふ餘地がない．特に表面の構造，表面エネルギー，表面エントロピーがこの點について重要なものと考へられる．

[脚註]

（1） O.A. Hougen and K.M. Watson, Ind. Eng. Chem. 35, 529 (1943).

（2） E.W. Thiele, Ind. Chem. 31, 916 (1933).

（3） D.M. Hurt, Ind. Eng. Chem. 35, 522 (1943).

（4） S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

（5） H.S. Taylor 教授の勸奬により單行本として印刷中.

（6） O. Beeck, A.E. Smith and A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. 177, 64 (1940).

（7） 見掛けの表面積約 30 cm² に對して (100) 軸の方向に 1 mgr 當り 212 の原子層を含む.

（8） 反應物及び反應生成物が薄膜の細孔への擴散及び細孔からの逸散の速度は，反應速度に比して速かであり，實驗誤差範圍内であることは計算によつて判る.

（9） P.A. Anderson, Phys. Rev. 56, 850 (1939).

(10) L. Brück, Ann. d. Physik 26, 233 (1936).

(11) 岡本，廣田，堀内，理研歐文報告，29, 223 (1936).

(12) A. Sherman and H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 54, 2661 (1932).

(13) O. Beeck and A. Wheeler, J. Chem. Phys. 7, 631 (1939).

(14) J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. **A** 152, 445 (1935).

(15) 逆に Langmuir の等溫式を混合氣體に適用すれば同樣の結果が得られる．p 及び p' で水素及びエチレンの壓力を示し，b 及び b' で夫々の吸着係數即ち吸着の速度比を，また σ 及び σ' で夫々の氣體でおほはれた表面の割合を示すとすれば

$$\sigma = bp/(1+bp+b'p'), \quad \sigma' = b'p'/(1+b'p'+bp)$$

若し水素の吸着が弱く氣相のエチレンの水素化のために，[水素が表面から除去される速度が速かであるとすると．水素は强く吸着せられるエチレンによつておき換へられるから $bp \ll b'p' \gg 1$，よつて

$$\sigma = bp/b'p',$$

從つて水素化の反應速度は水素の吸着に有效な表面積に比例し，エチレンの分壓に比例するから

$$dp_{C_2H_4}/dt = kpp'/p' = kp_{H_2}$$

明かにこの考へ方はエチレンが吸着によつて水素原子 2 個とアセチレン錯合體に分解するとしても變らない.

(16) これらの氣體におほはれている表面積は Boltzmann 函數 $b = (k_1/k_0)\, e^{\lambda/RT}$ (λ: 吸着熱 b: 吸着係數）に從つて，溫度によつて變化しない．((15)參照).

(17) H.S. Taylor,Twelfth Report of the Committee on Catalysis (1940) New York. p. 29—41.

(18) Georg-Maria Schwab, Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics (H.S. Taylor 及び R. Spence による英譯) (1937) New York.

(19) 例へば Scheffer and Brandsma, Rec. Trav. Chim. 45, 522 (1926).