HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	エチレン吸着素反應の研究
Author(s)	慶伊, 富長
Citation	觸媒, 3, 47-54
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30390
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P47-54.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

エチレン吸着素反應の研究(*)

慶　伊　富　長

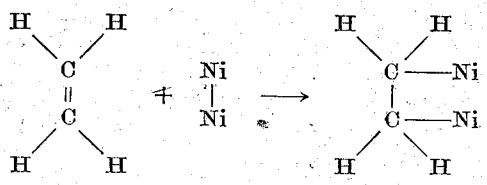
I. 緒　　言

エチレンのニッケル觸媒に依る吸着に關しては −80°C 以下に就ての飯島[1]の實驗，−80°～200°C に亙る Steacie, Stoval[2] の實驗及び簡單なエチレン分子模型からニッケル結晶面の吸着能を檢討せる Twigg, Rideal[3] の研究がある．

著者はエチレンの水素添加反應解析の必要よりエチレンがニッケルに化學吸着さるゝものとして半經驗法に依つてポテンシァル曲面を算出し之より吸着の絶對速度の理論値を求めて實驗と比較した．以上の結果に就て報告する．

II. ポテンシアル曲面

エチレンのニッケルへの化學吸着がエチレンと觸媒上の隣接二個のニッケル原子との間の次の如き素反應なるものとしてこの反應素子系のポテンシァル曲面を作つて鞍點を求めた．



(1)

Sherman, Sun 及び Fyring[4] もニッケルへのベンゼン吸着を (1) と同樣に取扱ひ c,c 距離を不變，Ni, Ni 距離を可變としてポテンシァル曲面を求めて居る．併しニッケル原子對は觸媒面に固着してゐるから Ni, Ni 距離を不變とし c,c 距離を一般に可變とするのが妥當である．この方針の下に次の London の近似式[5]に依つてポテンシァル曲面を算出した．

$$W=\sum K-\left\{\frac{1}{2}\left[(J_{C_1-C_2}+J_{Ni_1-Ni_2}-J_{C_1-Ni_1}-J_{C_2-Ni_2})^2+(J_{C_1-Ni_1}+J_{C_2-Ni_2}-J_{C_1-Ni_2}-J_{C_1-Ni_1})^2\right.\right.$$

$$\left.\left.+(J_{C_1-Ni_2}+J_{C_2-Ni_1}-J_{C_1-C_2}-J_{Ni_1-Ni_2})^2\right]\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

(*) 觸媒研究所報告 第22號

(1) 飯島; 物理化學の進歩 *14* (1940) 68

(2) Steacie, Stovel; J. Chem. Phys. *2* (1934) 581

(3) Twigg, Rideal; Trans. Fa ad Soc. *36* (1940) 533

(4) Sherman, Sun & Eyring; J. Chem. Phys. *3* (1635) 49

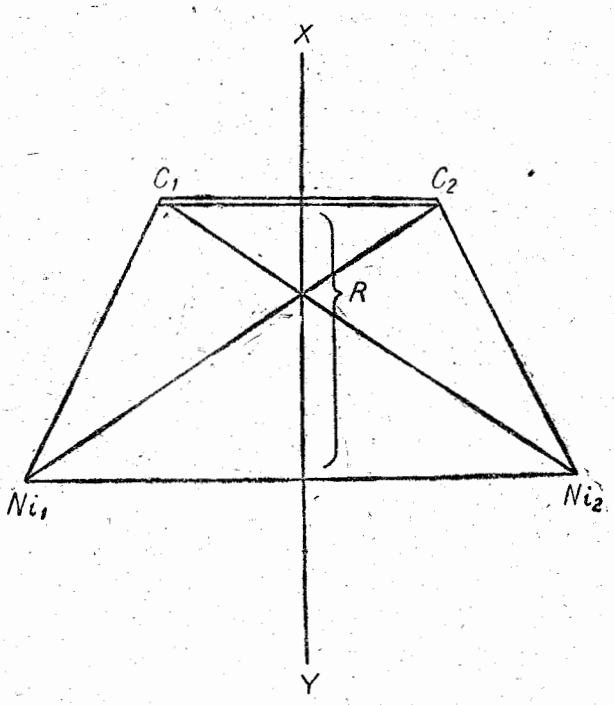
(5) London; Z. Elektrochem. *35* (1929) 552

こゝに　$\sum K = K_{C_1-C_2}+K_{Ni_1-Ni_2}+K_{C_1-Ni_1}+K_{C_2-Ni_2}+K_{C_1-Ni_2}+K_{C_2-Ni_1}$

此處で　K_{ij}, J_{ij} は (ij) 二原子分子としてのクーロンエネルギー，交換エネルギーにして，(ij) 二原子分子の Morse 函數　$U_{ij}(\gamma_{ij})$ より次の如く求められるものと假定する．

$$\left.\begin{aligned} &K_{ji}\ \rho_{ij}\ U_{ij}(\gamma_{ij}),\quad J_{ij}=(1-\rho_{ij})\ U_{ij}(\gamma_{ij}) \\ &U_{ij}(\gamma_{ij})=D_{ij}\{e^{-2a_{ij}(\gamma_{ij}-\gamma_{ij,e})}-2e^{-a_{ij}(\gamma_{ij}-\gamma_{ij,e})}\}^{(6)} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

ρ_{ij} は Eyring が導入せる恒數でクーロンエネルギーの割合を表はし，D_{ij} は解離熱と零點エネルギーとの和，a_{ij} は Morse 恒數，$\gamma_{ij,e}$ は平衡距離を夫々表はす．



第　　1　　圖

但し鞍點は第１圖に示す如く二個のニッケル及び炭素原子が同一平面上に在り且つ $\gamma_{C_1-Ni_1}=\gamma_{C_2-Ni_2}$, $\gamma_{C_1-Ni_2}=\gamma_{C_2-Ni_1}$ なる對稱を有する構造に在ることを假定するさうすれば次の關係により

$$\left.\begin{aligned} &K_{C_1-Ni_1}=K_{C_2-Ni_2}, \qquad J_{C_1-Ni_1}=J_{C_2-Ni_2} \\ &K_{C_1-Ni_2}=K_{C_2-Ni_1}, \qquad J_{C_1-Ni_2}=J_{C_2-Ni_1} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

（２）式は

$$W=K_{C_1-C_2}+K_{Ni_2-Ni_2}+2K_{C_1-Ni_1}+2K_{C_1-Ni_2}$$
$$-\left\{\frac{1}{2}[(J_{C_1-C_2}+J_{Ni_1-Ni_2}-2J_{C_1-Ni_1})^2+(2J_{C_1-Ni_1}-2J_{C_1-Ni_2})^2+(2J_{C_1-Ni_2}-J_{C_1-C_2}-J_{Ni_1-Ni_2})^2]\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (2')$$

（6）Morse; Phys. Rev. *34* (1929) 57

となる.

距離可變とする C-C 結合に就ては二重結合の Morse 函數と同距離に於ける一重結合のものとの差を（3）式の $D_h(\gamma_{ij})$ とし之を用ひて（2′）式より算出せられた W に一重結合の Morse 函數を加算して全エネルギーとする方法を採つた.

各結合の Morse 曲組立てに使用したる恒數を第1表に一括して示す.

第　1　表

結　合	r_e Å	D Kcal	a Å^{-1}	ρ
C − C	1.55 (7)	75.6 (8)	2.11 (8)	0.14 (8)
C = C	1.34 (7)	125.3 (9)	2.33 (13)	0.14 (8)
Ni − Ni	3.52 (11) 2.49	20.0 (4)	2.28 (14)	0.37 (11)
Ni − C	1.92 (4)	38.2 (10) 60.0 (4)	1.94 (14)	0.26 (12)

D(Ni−C) を 60.0 K cal と 38.2 K cal, γ_{Ni-Ni} を 3.52Å と 2.49Å の夫々に就て算出せるポテンシァル曲面及び反應徑路に就てのエネルギー變化を第2～5圖に掲げる.（×印は鞍點，右上は吸着狀態の形を示す）

之等のポテンシァル曲面より次の事が分かる.

i）活性化熱は大差ないが吸着熱の大なるもの程小さい.

ii）吸着熱は D(Ni−C)=60.0 K cal の時が大きく，38.2 Kcal を用ひた場合 3.52Å ニッケル距離の時の方が 2.49Å のに較べて約4 K cal 大きい. Twigg, Rideal[3] は吸着エチレン分子の炭素の四結合（C−C, C−Ni, C−H, C−H）が tetrahedralangle 109°28′ をなす時が最も安定であらうとして，之の角から外れる事の尠い 2.49Å にのみ吸着すると結論してゐるが著者の得た

（7） Brockway, Pauling; J. Chem. Soc. *59* (1937) 1223 エタン，エチレンの電子廻折

（8） Eyring, Sherman & Kimball; J. Chem. Phys. *1* (1933) 586

（9） Sherman, Eyring; J. Am. Chem. Soc. *54 II* (1932) 2661

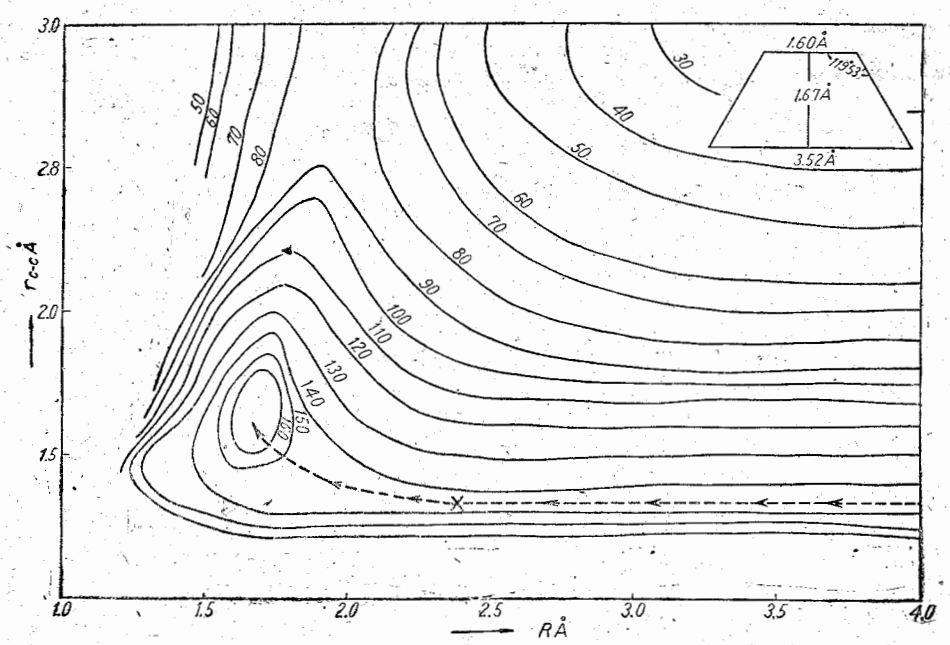
（10） 堀内; "不均一系反應の統計力學的理論" 本誌第二輯一頁

（11） Okamoto, Horiuti & Hirota; Sci. Pap. I.P.C.R. *29* (1936) 223

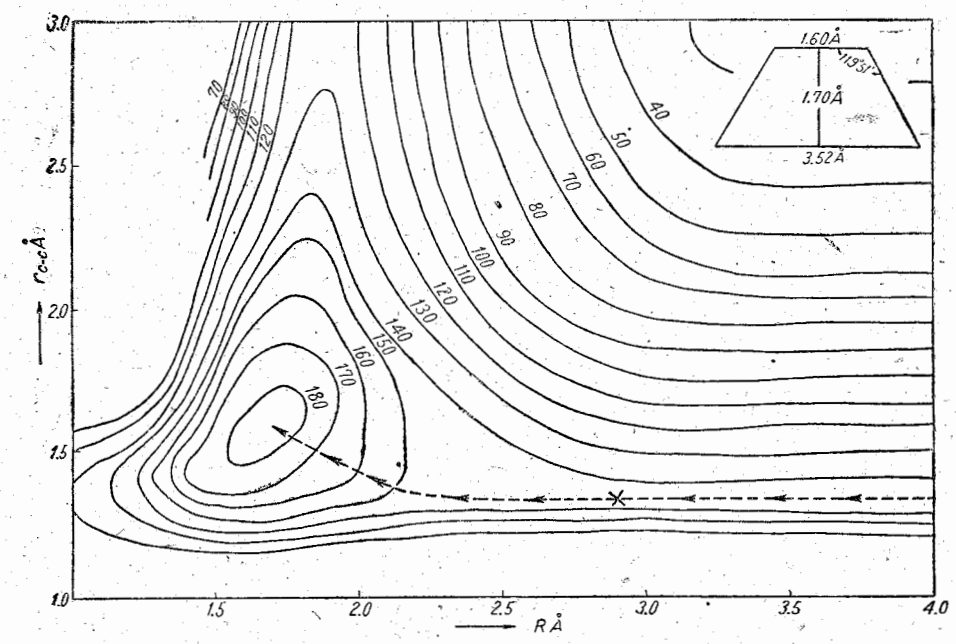
（12） ρ_{C-C} と ρ_{Ni-Ni} との算術平均

（13） ω_e=1600 cm^{-1} [Dickson, Dillon & Rasetti; Phys. Rev. *34* (1929) 582] より算出

（14） a_{C-C}=2.11, a_{H-H}=1.94, a_{C-H}=1.88; a_{C-C}=2.11, a_{Br-Br}=1.98, a_{C-Br}=1.45 の二組に $(a_{A-A})(a_{B-B})=(a_{A-B})^2$ なる關係が略恰るから之を用ひて
a^{H-H}=1.94, a_{Ni-H}=1.60 より a_{Ni-Ni}=2.28 を求め，a_{Cl-Cl}=2.28 と a_{C-C}=2.11 より a_{Ni-C}=1.94 と決定した.
a の値は殆ど問題となる樣な誤差をポテンシアル曲面に導入しない事が知れてゐる [Sherman, Eyring; J. Chem. Phys *1* (1933) 346]



第2圖　ポテンシアル曲面 I　($r_{Ni-Ni}=3.52$Å, D(Ni－C)＝60.0 K cal)

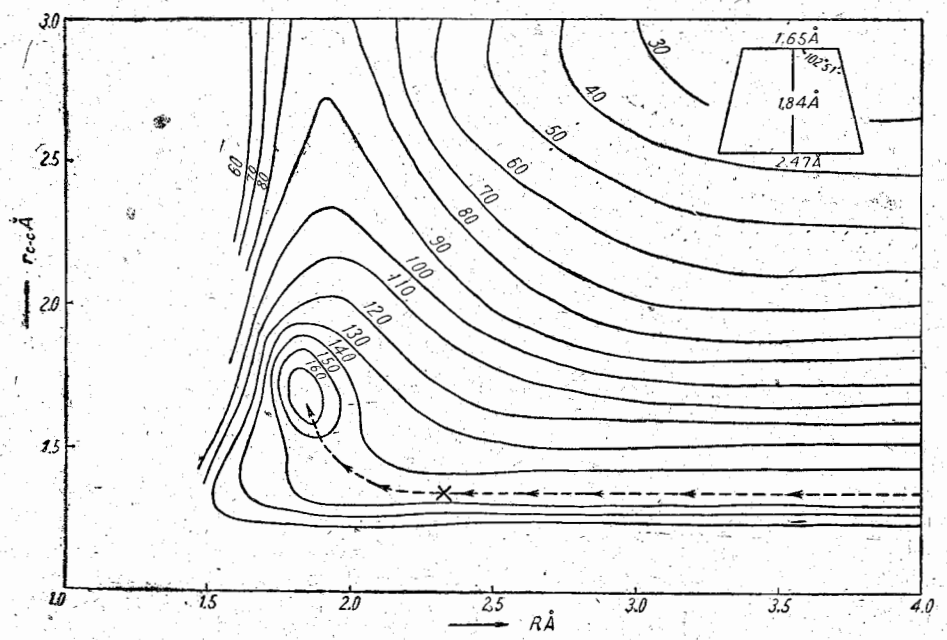


第3圖　ポテンシアル曲面 II　($r_{Ni-Ni}=3.52$Å, D(Ni－C)＝38.2 K cal)

ポテンシァル曲面の吸着分子狀態に相當する谷の位置より求めた　∠C－C－Ni　は 3.52Å の時 119°53′ で 10°25′ 大きく，2.49Å では 102°51′ で 6°37′ 小さい．然るに安定度は逆の結果に

なつてゐる．この事は（2）又は（2′）式に取入れられて居る價電子間の交換反撥に歸する事が出來る．活性化熱の推定には之の非方向性原子價論のポテンシァル曲面が使へるとしても之を以て吸着熱を定量的に取扱ふのは正確でない(*)が同時に方向性のみを考慮する Twigg, Rideal の議論も不充分である．

原子價角を變へるに要するエネルギーを變角振動數の普通の大きさ 1342 cm^{-1} より推定すれば 10° 內外の偏倚に對して 1.4 K cal 位にしかならないからである．(**)



第4圖　ポテンシアル曲面 III ($r_{Ni\,|\,Ni}$=2.49Å, D(Ni−C)=38.2 K cal)

III. 吸着の絕對速度

絕對速度理論を吸着速度に適用する事は Kimball,(15) Temkin,(16) 堀內(17)及び Laidler, Glasstone 及

(*) P電子を含むポテンシアル曲面は S電子として取扱つた時と異なるものである事が知られてゐる．Magee; J. Chem. Phys. *8* 677 (1940)

(**) エチレンの $\delta(\pi s)$ 振動  の振動數は 1342 cm [Kronig; The Optical Basis of Chemical Valence. P 183; Cambridge 1935] と測定されてゐる．10° の變角に要するエネルギーは $dW=2\pi^2\nu^2 m_H r_{CH}^2\left(\frac{2\pi}{36}\right)$ で表はされるから r_{C-H}=1.1Å として計算すれば 1.4 K cal となる．5° として計算すれば 10° の時の 1/4 になる．

(15) Kimball; J. Chem. Phys. *6* (1938) 447

(16) Temkin; Acta Physicochemica U.R.S.S. *8* (1938) 141

(17) 堀內; 化學反應論 118 頁　岩波講座物理學 X.C. 2

び Eyring[18] 等に依り爲されてゐるが堀内の表式に從へば吸着方向の速度 $\overrightarrow{v}$ は觸媒の單位面積，單位時間につき

$$\overrightarrow{v}=\kappa\frac{hT}{h}G\,q_{\sigma*}^{C_2H_4*}\,\Theta_{\sigma*(0)}\frac{N^{C_2H_4}}{Q^{C_2H_4}} \qquad (5)$$

此處で　κ；通過係數（transmission coefficient）

G；單位觸媒面積に含まれる吸着點數

$q_{\sigma*}^{C_2H_4*}$；吸着點上に C_2H_4*（活性錯合體）が在る時と無い時の狀態和の比

$\Theta_{\sigma*(0)}$；吸着點が空いてゐる確率

$Q^{C_2H_4}$；氣相中のエチレン分子の狀態和

$N^{C_2H_4}$；單位容積中のエチレン分子數

吸着の初速度を考へれば觸媒面は全く空いてゐるから $\Theta_{\sigma*(0)}$ は1である．$\kappa=1$，活性化熱を E_1 とすれば

$$\overrightarrow{v_0}=\frac{kT}{h}GN^{C_2H_4}\frac{q_{\sigma*0}^{C_2H_4*}}{Q_0^{C_2H_4}}e^{-E_1/RT} \qquad (6)$$

但し $q_{0*0}^{C_2H_4*}$，$Q^{C_2H_4}$ は夫々 $q_{\sigma*}^{C_2H_4*}$ 及び $Q^{C_2H_4}$ に於けるエネルギーの Boltzmann 因子の係數を示す．C_2H_4* は進行，廻轉の自由度なしとし其振動狀態和を1とすれば

$$\left.\begin{aligned} q_{\sigma*0}^{C_2H_4*}&=1\\ Q_0^{C_2H_4}&=\frac{(2\pi m^{C_2H_4}kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\;\frac{8\pi^2\{2\pi(I_AI_BI_C)^{\frac{1}{3}}kT\}^{\frac{3}{2}}}{\sigma h^3}\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

此處で σ はエチレン分子の對稱數，I_A，I_B，I_C は三主軸慣性能率を表はす．

理論値と比較すべき實驗値の初速度を求める爲次の手續により外挿式を導いた．任意時間 t に於ける吸着速度 v は

$$v=\overrightarrow{v}-\overleftarrow{v}=\overrightarrow{v_0}(1-\theta)-\overleftarrow{v_0}\theta \qquad (8)$$

→ は吸着方向，← は脫着方向，v_0 は初速度，θ は覆はれた觸媒面積の分數を示す．

吸着量 n は　　$n=k\theta$　　(9)

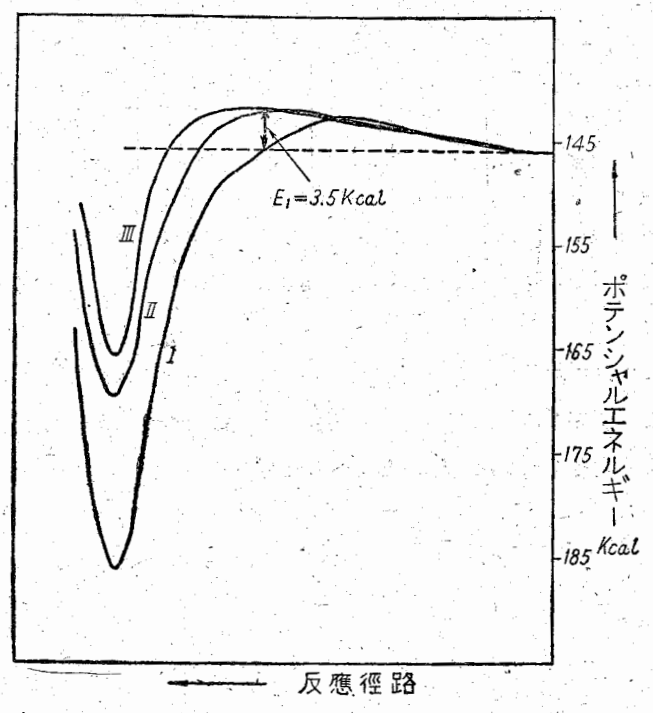
(8)，(9) 式より　　$v=k\frac{d\theta}{at}=\overrightarrow{v_0}-\theta(\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0})$　　(10)

變形して　　$\frac{d\theta}{\overrightarrow{v_0}-\theta(\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0})}=\frac{1}{k}dt$　　(11)

積分して　　$\log\{\overrightarrow{v_0}-\theta(\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0})\}=-\frac{\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0}}{k}t+\text{const.}$

$t=0$，$\theta=0$ として　$\text{const}=\log\overrightarrow{v_0}$

(18) Laidler, Glasstone & Eyring; J. Chem. Phys. *8* (1940) 659



第5圖　反應徑路に對するエネルギー變化

故に
$$\log\{1-\theta(1+\frac{\overleftarrow{v_0}}{\overrightarrow{v_0}})\}=-\frac{\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0}}{k}t \tag{12}$$

$$1-\theta(1+)\frac{\overleftarrow{v_0}}{\overrightarrow{v_0}}=e^{-\frac{\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0}}{k}t} \tag{13}$$

(6), (2) 式より
$$\frac{n}{\overrightarrow{v_0}}\left(\frac{\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0}}{k}\right)=1-e^{-\frac{\overrightarrow{v_0}+\overleftarrow{v_0}}{k}t} \tag{14}$$

此處で $\frac{v_0+v_0}{k}\equiv\varphi$ とおけば

$$n=\overrightarrow{v_0}\left(\frac{1-e^{-\varphi t}}{\varphi}\right) \tag{15}$$

(15) 式に依つて $\overrightarrow{v_0}$ を，各時間 (t) に於ける吸着量 (n) で與へられてゐる實測値から求めた．

Steacie, Stovel[2] の實驗に就て理論値と實測値を第2表に示す．但し理論値は $G=10^{15}$, $E_1=4$ K cal として計算した．

第　2　表

T°K	初　壓 cm. Hg	初速度 $\vec{v_0}$ $cm^{-2}sec^{-1}$	
		理　論　値	實　測　値
293°	19.25	4.43×10^{14}	3.39×10^{12}
323°	17.52	4.20×10^{14}	1.39×10^{12}

理論値と實測値との不一致は約 10^2 であるが之は次の様に考へられる.

1)　活性化熱が 2 K cal 大なれば一致する. 半經驗法に依る活性化熱の推定は通常 10 K cal 程度の誤差を生ずる. 或は

2)　實驗に使用されたニッケル觸媒は還元後 300°, 0.001 mm Hg で脫處理してゐるが些か溫度が低い様であるから完全に表面が空, 卽ち $\theta_{o^*(0)}=1$ になつてゐなかつた可能性がある. 之は理論値が實測値より大きくなつた一原因と考へられる.

終りに, 本研究を命ぜられ, 終始御指導を賜ひたる堀内博士に深謝する次第である.