



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニッケル触媒によるエチレンの水素添加反応の機作:会合機作に基く堀内の理論的予測の実証
Author(s)	松崎, 五三男
Citation	觸媒, 16, 22-30
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30402
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P22-30.pdf



ニッケル触媒によるエチレンの 水素添加反応の機作

—— 会合機作に基く堀内の理論的予測の実証 ——

松崎 五三男

(北大触媒研究所)

(昭和34年2月17日受理)

Mechanism of Catalysed Hydrogenation of Ethylene on Nickel Catalyst

Verification of Horiuti's Theoretical Prediction
from Associative Mechanism

Isao MATSUZAKI

(Research Institute for Catalysis, Hokkaido
University, Sapporo, Japan)

Abstract

Three mechanisms of catalysed hydrogenation of ethylene in the presence of nickel catalyst, i. e. Horiuti and Polanyi's associative mechanism, Twigg and Rideal's mechanism and Twigg's one were thrown to the experimental test by measuring both the deuterium fraction of hydrogen x^{H_2} and non-equilibrium fraction $(1-u)$ of equilibration $\text{P}_2 + \text{D}_2 = 2\text{PD}$ simultaneously during the progress of reaction between C_2P_4 and D_2 each of 10 mm Hg by means of a micro thermal conductivity gauge over the temperature range of $-21.2 \sim 300^\circ\text{C}$.

The result confirmed Horiuti's theoretical prediction of the $x^{\text{H}_2} \sim (1-u)$ -curve at 0°C derived from the statistical mechanical theory of the associative mechanism which deviates essentially from the linear relation $(1-u) \doteq 1.2(x^{\text{H}_2} - 1) + 0.8$ observed by Twigg and Rideal over the range of $84 \sim 156^\circ\text{C}$, disproving the other two mechanisms based on the universal validity of the latter relation.

§1. 緒 言

Ni 触媒存在の下で、軽エチレン C_2P_4 (P は軽水素 Protium を表示する*) と重水素 D_2 或いは重軽水素混合物を適当な条件で反応させると、エタン生成、重エチレン $\text{C}_2\text{P}_3\text{D}$, ..., C_2D_4 生成¹⁾、水素の重水素原率減少、PD 分子生成の諸現象が認められる。それぞれの現象を単独に

*) この報告では、用語“水素”, “hydrogen”及び“ H_2 ”は、同位元素的区別なしに、軽水素 Protium P_2 , 重水素 Deuterium D_2 及び PD の任意の混合物を表示するに用い、従つて P_2 或は D_2 自身をも表示することがある。

1) J. Turkevich, D. O. Shissler and P. Irsa, J. Phys. Colloid Chem., 55, 1078 (1951).

注目して、エチレンの水素添加反応、エチレンの交換反応、水素の交換反応（以上2つを交換反応と総称する）、平衡反応（一般的には $P_2 + D_2 = 2PD$ と表示される）と呼んでいる。

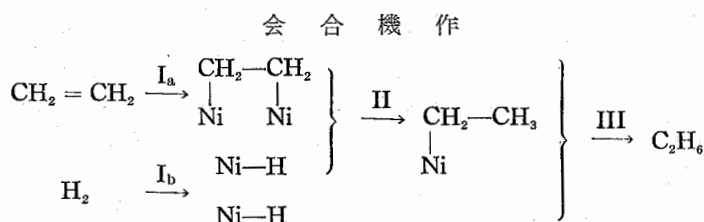
本実験は、エチレンの水素添加反応に対して現在提案されている機作の中、Horiuti と Polanyi の会合機作 (associative mechanism)、Twigg と Rideal の機作 及び Twigg の機作 の3機作の適否を検するために行つたもので、その結果、会合機作の妥当性と他の機作の不適とを確証する実験結果を得た。本実験の目的と意義の理解の便のため、それぞれの機作、その提案の根拠等の概要を歴史的に順を追つて述べる。

1. 水素の交換反応の発見

Farkas, Farkas 及び Rideal²⁾ が、Ni 触媒存在の下で C_2P_4 と D_2 との間に水素添加反応と同時に水素の交換反応が起り、しかも高温においては水素添加反応よりも著しく速やかに進行する現象を見出して以来、エチレンの水素添加反応の機作に関し、多くの研究がなされた。

2. Horiuti と Polanyi, 会合機作を提案

Horiuti と Polanyi³⁾ は、上記 Farkas 等の実験結果を援用し、ベンゼン～水素、～水及びエチレン～水、～ベンゼン間の交換反応に関する彼等自身の実験結果をもとに、交換反応が水素添加反応の経路を通つて起るとする下記の会合機作を提案した。



すなわち、先ずエチレンは素反応 I_a により二重結合を開いてニッケル原子に吸着して吸着エチレン分子となり、水素は素反応 I_b により解離吸着して吸着水素原子となる。ついで素反応 II により吸着エチレン分子に吸着水素原子1箇が結合して吸着エチル基（所謂 half-hydrogenated state）を形成し、更に素反応 III により吸着エチル基にもう1箇の吸着水素原子が結合してエタンを生成して水素添加反応が完結し、一方、 II の逆素反応に I_a 或いは I_b の逆素反応が続くことにより交換反応が起るとする機作である。この機作は1940年迄の実験事実を統一的に説明することができ⁴⁾、更にそれ以後に見出された実験事実⁵⁾の説明にも成功し⁶⁾、その妥当性は著しく高められている。

3. Twigg と Rideal の機作提案

上記の会合機作に対し、Twigg と Rideal⁷⁾ は Ni 触媒による C_2P_4 と D_2 との反応における水素添加反応、水素の交換反応及び平衡反応を65～207°Cの温度域で詳細に調べ、

- (1) 水素の交換反応の活性化熱は水素添加反応のより4 Kcal 大きい。
- (2) 水素の交換及び平衡反応速度の温度係数は実験の低温度域（84～156°C）で殆ど等しい。

2) A. Farkas, L. Farkas and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A, 146, 630 (1934).

3) J. Horiuti and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 30, 1164 (1934).

4) 堀内寿郎, 触媒, No. 2, 1 (1948).

5) T. Keii, J. Res. Inst. Catalysis, 3, 36 (1953).

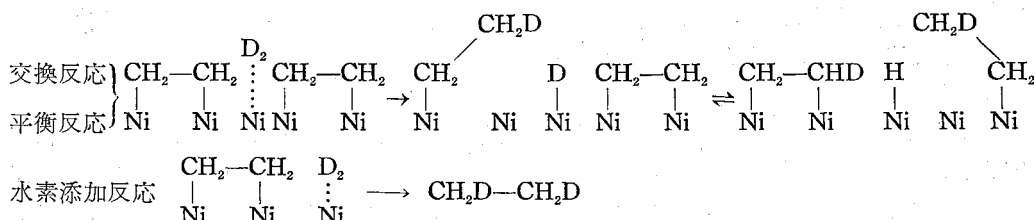
6) 慶伊富長, 触媒, No. 14, 47 (1957).

7) G. H. Twigg and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A, 171, 55 (1939).

(3) 平衡反応がエチレンの存在によつて著しくおそくなる。

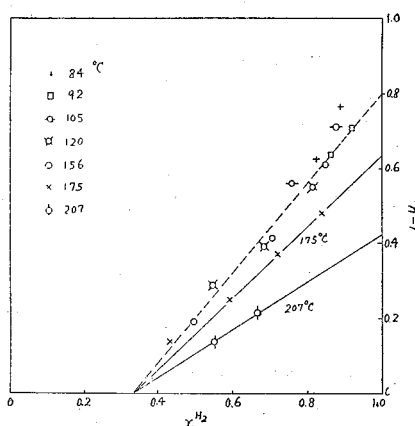
という実験的結論(1), (2), (3)を得て、水素添加反応と交換反応に別々の経路を、又、交換反応と平衡反応に同一の経路を与える下記の機作(以下 **Twigg と Rideal の機作**と呼ぶ)を提案した。

Twigg と Rideal の機作

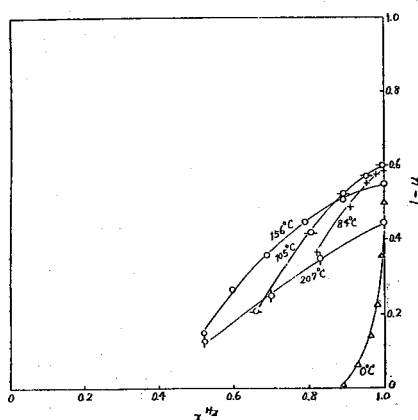


すなわち、エチレンは二重結合を開いて吸着するに対し、水素は吸着エチレン層の間及び上部に物理吸着し、1箇の水素原子が吸着エチレン分子と結合して吸着エチル基を生成すると同時に、他の水素原子がニッケル原子に吸着して吸着水素原子となる。ついで吸着水素原子が他の吸着エチレン分子と結合すると同時に、最初に生成した吸着エチル基から水素原子が離れ、ここに交換反応が起り、しかも平衡反応は交換反応と同一の機作で起るとする。一方、水素添加反応は1つの吸着エチレン分子と物理吸着水素分子との間の単一の素反応によつて起るとする機作である。交換及び水素添加反応に別々の機作を与えた彼等の理由は、活性化熱が異なるという上記実験的結論(1)であり、若し両反応が共通の経路を経るならば、交換反応の活性化熱は水素添加反応のと同じか、小さくなければならないという推論に立脚したものである。又交換及び平衡反応に同一の機作を与えた理由は実験的結論(2)及び(3)である。

実験的結論(2)に導いた Twigg と Rideal の実験結果を、後記の理論及び実験結果との比較の便宜上、第1図に再録する。同図は C_2P_4 と 99% D_2 等モル混合物(反応初圧について明瞭な記述はないが、約 20 mm Hg と推定される)について、水素添加反応中に同時に測定される気相水素の重水素原率 x^{H_2} と不平衡率 $(1-u)$ (註: $u = N^{\text{PD}}/N_{\text{Eq}}^{\text{PD}}$ と定義される。ここに N^{PD}



第1図 x^{H_2} と $1-u$ の関係
(Twigg と Rideal の実測)
(温度は反応温度を示す)



第2図 x^{H_2} と $1-u$ の関係
(堀内、理論計算)
(温度は反応温度を示す)

は試料水素中の PD の分子率, N_{Eq}^{PD} は試料水素に $P_2 + D_2 = 2PD$ の平衡反応—平衡恒数 $K = (N_{Eq}^{PD})^2 / (N_{Eq}^{P_2} \cdot N_{Eq}^{D_2}) = 4$ とみなす—についての平衡が成立した場合に存在する PD の分子率) の関係を示し, 図に示されている実験の低温度域 (84~156°C) における直線関係, すなわち $(1-u) \approx 1.2(x^{H_2}-1)+0.8$ の関係から実験的結論 (2) が得られた。ただし, 高温域 (175, 207°C) で $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線の位置が移動する, すなわち, 平衡, 交換両反応速度の温度係数に差違の現われることは, Twigg と Rideal の機作によつても説明されない。

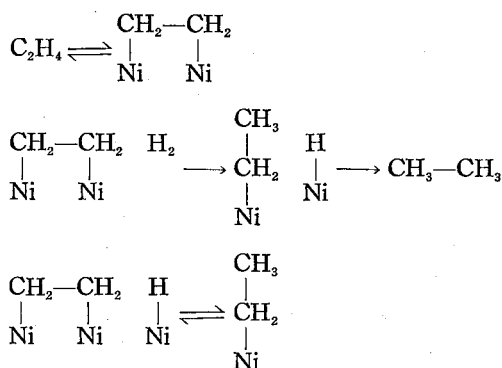
4. 堀内, $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線を理論的に導出

一方, 堀内⁴⁾は自己の提案せる会合機作に基づき, 水素添加反応に所属せる各素反応速度を統計力学的に合成して, 水素添加反応, 交換反応及び平衡反応の各速度を導出し, Twigg 等の実験的結論 (1) を演釈し, 更に Twigg 等が実験的に調べた C_2P_4 , D_2 各 10 mm Hg ずつの反応における $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線を理論的に導いて, 第 2 図の結果を得た。第 1 図と第 2 図を比較してわかるように, この理論的結果は Twigg 等の実験温度域 84~207°C では実験結果と定性的に良く一致しているが, Twigg 等の実験温度以下において, Twigg 等が「平衡反応が交換反応と同一機作で起る」とする事の重要な根拠とした直線関係から著しく外れることを予言している。

5. Twigg の機作提案

Twigg⁸⁾ は, その後, Ni 触媒により C_2P_4 を (a) 1:1 $P_2 + D_2$ 混合物及び (b) 50% D_2 平衡混合物で水素添加し, 生成エタンの分析の結果, 両者とも同一の組成を有し, しかも $C_2P_4D_2$ と C_2P_6 の等モル混合物とは異なることを見出し, この実験結果と既知の実験結果をもとにして, 水素分子は水素添加反応を起す前に原子状に解離するとする点は Twigg と Rideal の機作と異なるも, 交換及び平衡反応が同一の機作で起るとする点では Twigg と Rideal の機作と共通な下記の機作 (以下 Twigg の機作と呼ぶ) を提案した。

Twigg の 機 作



6. 本実験の目的

本実験は平衡及び交換反応の機作と密接な関係にある $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線の堀内の理論的予測を実験に問い, よつて会合機作と理論, Twigg と Rideal の機作及び Twigg の機作の適否を検する目的で行つたものである。

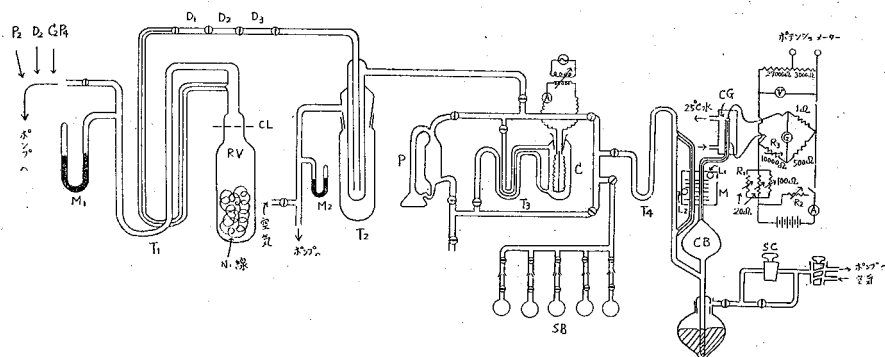
8) G. H. Twigg, Discuss. Faraday Soc., 8, 152 (1950).

§ 2. 実験の装置と方法

使用した実験の装置と方法は、Twigg と Rideal⁷⁾ の使用したものと原理的に同一である。従つて、ここには主として異なる点について記す。

1. 実験装置

第3図に実験装置を示す。



第3図 実験装置

CL: 切断ライン, C: 平衡反応用 Ni 触媒, CG: 微量熱伝導度計, CB: 圧縮球, D_1, D_2, D_3 : ガスピペット, L_1, L_2 : 照明ランプ, M: 目盛つき鏡, M_1, M_2 : 水銀マンメーター, P: 水銀拡散ポンプ, RV: 反応管, R_1 : ブリッジ両端電圧調節用抵抗, R_2 : 電池電圧安定用抵抗, R_3 : ブリッジ可変抵抗, SB: 試料フラスコ, SC: スクリューコック, T_1, T_2, T_3, T_4 : トラップ, T_2 : 減圧液体窒素トラップ

(1) トラップ T_1 は、反応中は、約 -80°C に冷却したアルコール中に浸した。

(2) 反応管 RV は容量約 150 cc で、触媒として径 0.08 mm Ni 線を底部に挿入してあり、反応管を恒温に保つ操作は反応管を寒剤（雪—塩混合物、 -21.2°C ）、氷—水混合物 (0°C)、或いは電気炉 (25°C 以上) に挿入し、反応管の中央器壁近くに保持した温度計で温度を測定して行つた。触媒量の加減は切断ライン CL の所で反応管を切離してから行つた。Twigg 等が使用したフィラメント封入型式の反応管を使用せずに、上記のものを使用したのは、著者の予備実験により、フィラメント封入型式のものには本実験で観測しようとした低温でのエチレンの水素添加反応を速やかに進行させるだけの触媒量を封入し得ないことがわかつたので、多量の触媒を保持し得る上記のものを使用したのである。触媒の挿入量は下記の如くであり、後述（本節 2. a) の方法により決定したものである。

反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	触媒挿入量 (g)
$-21.2 \sim 105$	16.9
156	7.24
$105 \sim 300$	2.374

(3) 平衡反応用 Ni 触媒 C は径 0.2 mm、長さ 50 cm の Ni 線を径 4 mm のスパイラル状に巻いたもので、図示の配列により、その抵抗、従つて温度が求められる。C と水銀拡散ポンプ P を図のように配列し、 x^{H_2} と $(1-u)$ の測定を、1 回のサンプリングで、且つ出来るだけ少量の試料で可能ならしめ、更に平衡反応の完結を確認出来るようにした。

(4) トラップ T_3 はグリース蒸気との接触による触媒 C の被毒を防ぐため、又、トラップ

T_4 は熱伝導度計 CG に送られる分析用試料ガスにグリース蒸気が混入するのを防ぐためのもので、いずれも液体窒素中に浸した。

(5) 試料採取フラスコ SB は容量 500 cc で、反応管から取出した試料ガスは P を用いて SB に収容される。

(6) 使用した C_2P_4 は五酸化燐によるエチルアルコールの脱水により製し、真空蒸溜により精製した。軽水素は常水の電解により製し、白金アスベストを通して精製した。重水素は Stuart Oxygen Co. (San Francisco, U.S.A.) 製 100% D_2 (規格純度 99.5% 以上) をパラジウム盲管を通して精製したものをを用いた。

(7) 微量熱伝導度計 CG は径 0.02 mm タングステン線 50 mm を封入した内径 1 mm, 外径 6 mm, 長さ約 15 cm の毛細管より成り、マクレオド・ゲージ型圧縮球 CB の上部に取付けてあり、タングステン線はホイートストン・ブリッジに挿入してある。この熱伝導度計は、ブリッジ両端電圧、試料ガス圧、外壁温度、通電時間の変動に対し、代表的な水素試料として P_2 , D_2 1:1 P_2+D_2 混合物及び 50% D_2 平衡混合物を用いて検定した後、ブリッジ両端電圧 6.200 ± 0.0002 V (偏差に対し補正不要)、試料ガス圧 50 ± 0.2 mm (偏差に対し補正を加える)、外壁温度 (25°C 附近の一定温度) $\pm 0.02^\circ\text{C}$ (偏差に対し補正不要)、通電時間 1~3 分 (以上の状況でタングステン線の温度は約 160°C 、抵抗は約 20Ω 、タングステン線を流れる電流は約 0.3 A である) の測定条件を選び、Twigg⁹⁾ の方法に従い、既知組成の水素を用いて、予めタングステン線の抵抗と α^{H_2} 及び $(1-u)$ の関係曲線を得た。

(8) 目盛り鏡 M は、2 箇の照明ランプ L_1 , L_2 を附した上下に移動できる鏡で、拡大鏡でマクレオド・ゲージ状圧縮装置の 2 本の毛細管内の水銀面のレベル差を測つて、試料ガス圧を調節するのに用いた。スクリュウ・コック SC は試料ガス圧の微小調節に使用した。

(9) D_1 , D_2 , D_3 はそれぞれ 0.5, 1, 2 cc の容積を有するガスビベットである。

2. 実験方法

a. 触媒の活性化

適量の触媒 (本節 1. (2) に記載の量) を反応管に入れ、 300°C で空気 10 mm Hg による酸化 45 分、 D_2 10 mm Hg による還元 1 時間を 2 回繰返して活性化する。触媒は使用につれて多少とも活性度が低下するので、活性度を回復させるため、この活性化処理を毎回の反応前に行った。触媒の適量とは、1 回の反応中において、触媒の活性度低下が現われない位の短時間内に、水素添加反応と交換反応の中、少なくとも 1 つを急速に完結させる触媒の量で、予備実験により決定されたものである。

b. 反 応

まず、反応管を所定の反応温度に保つておく。トラップ T_1 を液体窒素に浸し、 C_2P_4 の適量を反応管に導入して T_1 部に凝縮させ、ついで液体窒素を冷却アルコールに置換えてから、ガスビベット $D_1 \sim D_3$ を用いて反応管内の C_2P_4 圧を 10 mm Hg に正確に調節する。再び冷却アルコールを液体窒素に換えて C_2P_4 を凝縮させてから、 D_2 を反応管に導入し、圧を正確に 10 mm Hg に調節する。ついで液体窒素を冷却アルコールに置換えると、直ちに C_2P_4 は酸化し反応が始まる。水銀マンオメターの指度が 20 mm Hg を示した時を反応開始時とし、適当時間間隔を置いて試料を取り出す。試料採取の前後に、反応ガス圧を測定する。尚、 T_1 部毛細管内のガス約 0.5 cc は試料採取の都度捨てる。取り出した試料は、蒸気圧を 5~10 mm Hg に減圧した

9) G. H. Twigg, Trans. Faraday Soc., 33, 1329 (1937).

液体窒素に浸したトラップ T_2 を通して、エチレン、エタンを除去し、試料フラスコに収容する。

c. 分 析

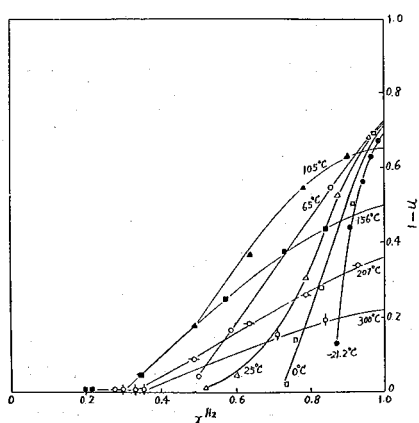
測定に先立ち、電圧安定用抵抗 R_2 に約 0.3 A の電流を流して、電池の電圧を安定化した後、試料フラスコの試料を P により熱伝導度計に押し込み、 50 ± 0.2 mm の圧に圧縮する。ブリッジ両端電圧調節用抵抗 R_1 、ブリッジの可変抵抗 R_3 及びポテンシオメーターを用い、ブリッジ両端に 6.200 V を印加して、ブリッジをバランスせしめて、タングステン線の抵抗 R を測り、同時に試料ガス圧を正確に読む。ついで試料を P にて Ni 触媒 C に汲み出して循環せしめ、Ni 触媒を暗赤色を呈する一定温度に 7 分間保つた後、再び熱伝導度計に導入して、前記同様 R_{Eq} を測る。平衡反応が完結したことを確認するため、 R_{Eq} 測定操作を再度繰返し、両者が一致する事を確認する。R と R_{Eq} の測定値と、予め既知組成の水素について求めた抵抗 $\sim x^{H_2} \sim (1-u)$ 関係曲線より x^{H_2} と $(1-u)$ が求まる。

§3. 実験結果

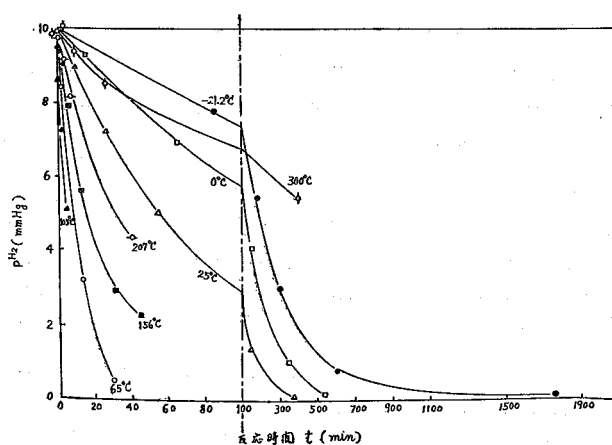
第 4 図に本実験で得られた $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線を示す。

第 1, 2, 4 図を比較してわかるように、本実験結果は Twigg 等の実験結果と良く一致すると共に、 0°C において Twigg 等が低温域 ($84 \sim 156^\circ\text{C}$) において見出した直線関係から著しく外れるという堀内の理論的予測の正しいことを明示している。更に、 156°C 以上の高温においても、温度上昇とともに $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線が直線関係から次第に外れることも明示しており、Twigg 等が見出した直線関係がエチレンの水素添加反応に普遍的現象でないことは明瞭であり、従つてかかる直線関係によつて支持される Twigg と Rideal の機作及び Twigg の機作は不適と結論される。

著者は $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線を求めることを目的として本実験を遂行したが、エチレンと重水素の反応に伴う水素添加反応、(水素の) 交換反応及び平衡反応の 3 反応を、同時に、広い反応温度域で、反応時間の経過に従つて、追跡した実験が未だ行われていないことを考慮して、本実験で得たデータを解析した。その結果を、エチレンと重水素との反応の全般的概要の把



第 4 図 C_2P_4 と D_2 各 10 mm Hg づつの反応に伴う、気相水素の重水素原子率 x^{H_2} と不平衡率 $(1-u)$ の変化 (温度は反応温度を示す)



第 5 図 C_2P_4 と D_2 各 10 mm Hg づつの反応に伴う水素分圧 P^{H_2} の変化 (温度は反応温度を示す)

握の便のために、第5及び6図に示す。第5図は反応時間 t と水素分圧 P^{H_2} の関係を、第6図は P^{H_2} と x^{H_2} の関係を示す。ただし、第5図の t は実際に経過した反応時間を $W/16.9$ 倍(W : 使用触媒量(g))。予備実験により、触媒の全量当りの活性度が本実験に使用した触媒量の範囲で、触媒量にほぼ比例することを見出してある)して、触媒16.9 gを使用した場合に換算してある。又、第6図の P^{H_2} の値は、同一の反応温度では、水素添加率 α (注: 本実験のように、エチレンと水素の等モル混合ガスを反応させた場合には、 $\alpha = P^{C_2H_4}/P^{H_2} + P^{C_2H_6}$ と定義される。ここに、 P^{H_2} 、 $P^{C_2H_6}$ は実際に存在する水素及びエタンの分圧で、試料採取前後の反応ガス圧より算出される)が等しければ、本実験で行った試料採取回数の範囲では(注: 本実験で1回のサンプリングによる反応ガス圧低下は0.5(反応初期)~2.5(後期) mm Hg程度であつた) x^{H_2} 及び $(1-u)$ が等しいという予備実験結果にもとづき、 $P^{H_2} = 10(1-\alpha)$ により、サンプリングによる反応ガス圧低下のない場合に換算したものである。尚、第6図には、第2図の理論結果導出の過程において得られた $P^{H_2} \sim x^{H_2}$ 曲線¹⁾も記載した。同図からわかるように、 $P^{H_2} \sim x^{H_2}$ 曲線についても理論と実験の結果は定性的に合致している。

以上には一定触媒活性度における実験結果を記載したが、この他に、使用した触媒量の過少により1回の反応に長時間を要し、そのため1回の反応の前後で、触媒の活性度の低下が認められた実験の結果もいくつか得た。その結果の解析により、 $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線が活性度の変化により変動することが示唆されたので、この点について今後検討を要すると考える。

§4. 結 言

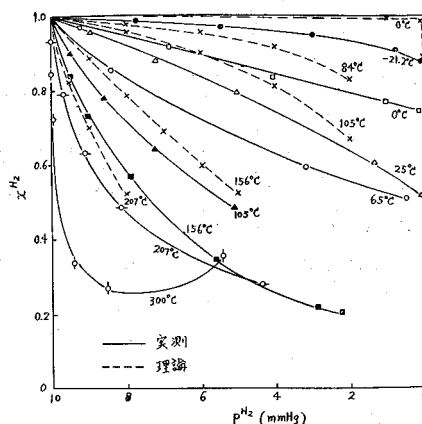
本実験により、会合機作にもとづく堀内の理論的予測の正当性が実証され、従つて、会合機作と堀内の理論の妥当性が高められる一方、TwiggとRidealの機作及びTwiggの機作の不適が証明された。

最近、質量分析計による実験結果¹⁾の解析により、第2図の理論結果の算出に採用した各素反応の活性化熱の値に補正を要することが見出された。第2図の0°Cと第6図の低温域において、理論と実験の結果の間にかかなりの差違があるのはこの為と考えられ、目下、素反応速度の再検討と $x^{H_2} \sim (1-u)$ 曲線の再計算が行われている。

終りに、本実験中、終始御指導を賜つた堀内寿郎教授、実験遂行上有益な御助言を戴いた宮原孝四郎助教授、実験装置の改良に尽力された八剣吉文修士に深謝申し上げる。

総 括

Ni触媒によるエチレンの水素添加反応に対する、HoriutiとPolanyの会合機作、Twigg



第6図 C_2P_4 と D_2 各10 mm Hg づつの反応に伴う、気相水素の分圧 P^{H_2} と重水素原率 x^{H_2} の変化 (温度は反応温度を示す)

と Rideal の機作及び Twigg の機作の 3 機作の妥当性を検する目的で、Ni 線を触媒とする C_2P_4 と D_2 各 10 mm Hg ずつの反応の進行中における、気相水素の重水素原率 x^{H_2} と平衡反応 $\text{P}_2 + \text{D}_2 = 2\text{PD}$ の平衡からのずれの程度を示す不平衡率 $(1-u)$ を、同時に、 $-21.2 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で、微量熱伝導度計を用いて測定した。

得られた実験結果は、会合機作にもとづいて統計力学的に導いた堀内の理論的予測、すなわち、 0°C では $x^{\text{H}_2} \sim (1-u)$ 曲線は Twigg と Rideal が $84 \sim 156^\circ\text{C}$ の範囲で実験的に見出した直線関係 $(1-u) \doteq 1.2(x^{\text{H}_2} - 1) + 0.8$ から著しく外れるという予測の妥当性を実証し、同時に、上記直線関係の普遍的成立を根拠とした他の 2 機作の不適を証明した。