

(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (29)

動力學的立場から見たエチ レンと水素の接觸觸媒反應

外 山 修

一般に觸媒反應は非常に複雑なる過程を含むものであつて、反應動力學的立場から觸媒反應の機構を窺はうとするには従つて成丈簡單なる反應を擇ぶ必要がある。エチレンの水素添加反應は以上の見地から見て多くの長處を有してゐるのみならず、それが油脂硬化等に於ける一般の不飽和有機化合物の水素添加反應の最も簡單にして基本的な場合である點から見ても非常に興味が深いのである。従つて此の反應に關する研究は甚だ豊富であるが、その中で動力學的立場から見て重要なものを簡単に御紹介しようと思ふ。

Sabatier, Grassi, Palmer 等の研究

Sabatier 及びその一派の人々は種々の觸媒を用ひて非常に廣範圍に亘つて此の反應を研究してゐるが、反應動力學的研究はあまり見出されない。唯ニッケルを使用したる場合注意深く還元された觸媒と純粹なる瓦斯を用ひる時は反應は 30°C 邊から起り、 $130^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ に於て反應速度最大となると言つてゐるのは注目値する。又反應機構としては水素がニッケルと化合して水素化物を造ると説明してゐる。

Grassi²⁾ は銅を用ひて 150°C から 275°C の間で此の反應を行ひ二次反應である事を見出してゐる。又反應速度恒數の溫度係數は非常に小さく溫度と共に減小すると言つてゐる。

Palmer³⁾ はニッケルを使用した³⁾が 73°C 以下では殆んど反應が進行しないこと

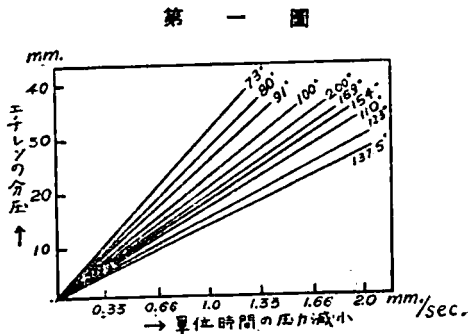
(30) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

を認めた。又反應の溫度を高めるにつれて數時間から數秒間に亘りて變化する Induction Period が存在しその間は殆ど反應は進行せずしてその後急激に反應が起る事を確めた。この現象を説明する爲に彼等は先づニツケルの上に水素が優先的に吸着され、僅に吸着されたエチレンが反應中心として徐々に發達するのであるとした。併しこの Induction Period は後に述べるやうに Rideal に依りて使用した瓦斯の中に不純物として存在する酸素の爲に現れるものとして指摘され、更に他の人々の研究には見出されない處から見ても、恐らく Rideal の言ふ様に酸素が原因であらうと思はれる。但し Lazier 及び Adkins⁽⁴⁾ は矢張り Induction Period を認めたと述べてゐる。

Rideal の 研 究⁵⁾

Rideal はニツケル箔を使用して 73°C から 200°C の間で色々の割合にエチレンと水素とを混合して實驗した。その結果水素が多くエチレンが少い時は反應速度は正確にエチレンの濃度に比例し、水素が少くエチレンが多い時は反應速度が略々水素の濃度に比例する事を認めた。反應生成物のエタンは反應速度に全く無

影響であつた。又水素が多くエチレンが少い混合瓦斯に於ては、反應速度と溫度との關係が第一圖の如く最大值を生じた。反應の機構として彼は次の如く考へた。即ち水素が多くエチレンが少い場合には觸媒の表面は殆ど水素で覆はれ、僅に残された部分へ吸着



されたエチレンが傍の水素と反應する、出來たエタンは表面にあまり吸着されな

(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (31)

いで直ぐに蒸發する。従つて反應速度は水素分子に依つて吸着されてゐない空表面へ衝突するエチレン分子の數に比例し、従つて又エチレンの氣相に於ける濃度に比例する事になる。水素が少くエチレンが多い時は丁度この逆になる。又反應速度に最大値を生ずるのは溫度を上げると吸着水素の蒸發が盛になり空表面が増して反應が早くなるが、更に溫度を上げるとエチレンの觸媒表面への衝突回數が減少してくるから反應が又遅くなるのであると説明してゐる。エチレンが少く水素が多い場合 73°C と 137°C との間に於て反應速度恒數の溫度係數を計算しそれから活性化熱を求めると 1.8 Kcal と云ふ値を得た。尙分子運動論的立場から活性表面を計算すると、全表面の約 0.0004 倍となつた。次に Rideal は Palmer の得たやうな Induction Period を見出さなかつた事から、Induction Period は酸素等の不純物に依るものではないかと考へて、少量の酸素を入れて實驗してみた處果して酸素の量の多少に應じて長短任意の Induction Period が得られた。しかもその Induction Period の間徐々に壓力が減少する事を認めたのであるが、それが觸媒表面に於ける $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ なる反應である事を確めた。併しながら酸素の量が比較的多量の場合にはニッケルと安定な酸化物を造つて觸媒は被毒作用を受ける。此くして生じたる酸化物は最早や 400°C 以上でないと還元されないと述べてゐる。

Pease の研究

Pease は 1923 年から 27 年に亘つて此の反應を銅觸媒を用ひて研究してゐる。一般に觸媒の氣體に對する吸着能と觸媒反應に對する活性度とは非常に變化し易いものであつて、兩性質を比較するには常に同一試料に就て行はなければ無意味である。此かる見地から Pease は常にエチレンの水素添加反應とエチレン及び水素の吸着實驗とを交互に行つて種々興味ある結果を見出してゐる。又觸媒の熱處理に依る脱活性作用及び水銀蒸氣や一酸化炭素に依る被毒作用が觸媒の吸着能

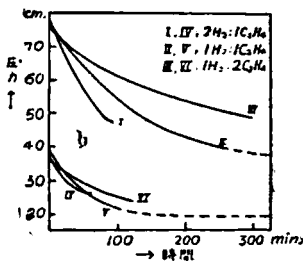
(32) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

力や活性度に及ぼす影響等に就いても有益な研究を行つてゐるが、此等は既に多方面に引用されてゐる事でもあり、此處には直接反應動力學に關係のある點のみを述べる事とする。

(1) 0°C 及び 20°C の實驗⁶⁾

銅觸媒としては粒狀酸化銅を 200°C に於いて還元したものを使用したあまり活性が強すぎるので更にこれを熱處理に依つて脱活性を行つたものを用ひ、通常の恒容實驗を行つてゐる。2 分子から 1 分子が出来る反應であるから壓力の變化に依つて反應の進行を測定するわけであるが、その結果は第二圖の如く大體水

第 二 圖



素に關して一次反應の如き形となつてゐる。

併しながら此等の壓力と時間との曲線を解析して完全な反應速度式を求める事は失敗に終つたのである。その原因は直接反應に依る壓力の變化以外にエチレン、水素及び反應生成物のエタンの吸着量が夫々の分壓と共に時々刻々變化するに依ると考へられる。處が一方吸着の方を調べるとエチレンが非常に強く吸

着され、水素のそれは弱く、又兩者を同時に入れるとエチレンが優先的に吸着され水素は殆ど吸着されない事がその時の初壓からわかつたのである。更に低壓に於けるエタンの吸着量の壓力に依る變化と高壓に於けるエチレンの吸着量の壓力に依る變化とが略々等しいと云ふ事もかかつたので、水素の吸着量は極めて小さくその變化は全體の壓力に對して無視出来るものであり、又エチレンの吸着量の減少は上述の事實から丁度エタンの吸着量の増加に依つて打消されて、結局反應の初期に於ては全體の壓力の變化が直接反應のみに基くと考へる事が出来る。此くして Pease は反應全體の中最初の第五分から第十五分迄の間に於ける壓力の減少 (ΔP) を直ちに反應速度として取扱つてゐる。(反應全體は大體數時間を要

(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (33)

してゐる)。先に第二圖に依つてこの反應が大體水素に關して一次反應の如き形を有してゐると言つたが、實際はエチレンが過量にある時は却つて反應を妨げるので、反應速度式としては次の如きものを考へたのである。

$$\Delta P = K \cdot V_{H_2}^a \cdot (S - V_{C_2H_4 \text{ ad}})$$

a と K は恒數、 V_{H_2} は反應容器中にある水素の量、 $V_{C_2H_4 \text{ ad}}$ は水着されたエチレンの量である。S は水素を完全に觸媒から排斥するに必要なエチレンの吸着量であつて、飽和價と呼ばれてゐる。上式中の a 及 S を實驗値から求めると $a=0.8$, $S=9.30 \text{ c.c.}$ となつた。従つて 0°C 及び 20°C に於ける反應速度式として次の如きものを得たのである。

$$\Delta P = K \cdot V_{H_2}^{0.8} \cdot (9.30 - V_{C_2H_4 \text{ ad}})$$

即ち反應速度は大體水素の量に比例し、部分的にエチレンに依り抑制されるのである。尙エタンは反應速度には何等影響を及ぼさなかつた。

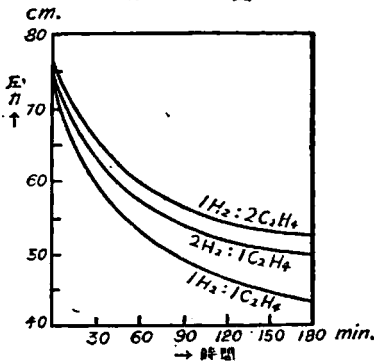
次に 0°C と 20°C に於ける反應速度恒數 K の値からその溫度係數を求めると 1.62 (10°C に就き) となつた。これから活性化熱を求めると 7.7 Kcal. と云ふ値を得る。

(2) 150°C , 200°C 及び 250°C の實驗

Pease は先に述べた Grassi の研究を確めるためにこの溫度の範圍の實驗を行つてゐる。觸媒は 0°C 及 20°C に於て用ひたものを更に高溫に熱して脱活性を行つて使用してゐる。 200°C に於ける實驗結果は第三圖の如く大體二次反應の形を示してゐるが、完全な二次反應ならば水素とエチレンの比が 2:1 の時と 1:2 の時とは一致すべきであるに拘らず、實際は第三圖の如く水素が多い時の方が反應速度が大なるかの如き觀を呈してゐる。これは恐らく水素が徐々に銅觸媒へ溶解又は擴散して行く爲であるらしく、實際水素の吸着實驗を行つてこれを確めてゐる。併しその様な事を考へに入れても尙反應は完全な二次反應でなくして、前と同様にして求めた反應速度式は次の如きものとなつた。

(34) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

第三圖



$$\Delta P = K \cdot V_{H_2}^{1.5} \cdot V_{C_2H_4}^{1.5}$$

V_{H_2} , $V_{C_2H_4}$ は夫々反應容器中にある水素及びエチレンの量である。一方此の溫度に於けるエチレン及び水素の吸着量を測定してみると何れも非常に小さい事がわかつた。(上述の如く水素の時は同時に銅への溶解が起るが吸着量は少い)。故に此かる溫度に於て反應が二次反應に近附くのは當然である

と考へられる。次に 150°C 及び 250°C の實驗から反應速度恒數 K の溫度係數を求めると Grassi の研究と大體一致して溫度と共に減小するところの小さい溫度係數を得た。更にこれから活性化エネルギーを計算すると 150°C から 200°C の間では 10.8 Kcal., 200°C から 250°C の間では 7 Kcal. となつた。

(3) 100°C の實驗及び其の他⁸⁾

上述の如く 0°C 及び 20°C に於ては反應速度は大體水素の量に比例しエチレンに依つて部分的に抑制されてゐるに拘らず 200°C 附近に於ては略々兩者の量に比例して大體二次反應となつてゐる。故にその中間に反應速度がエチレンの量には無關係に水素の量のみ に比例するやうな溫度が存在すべき事が豫想される。此かる見地から種々の溫度で測定したる結果 100°C に於て上述の條件が充される事を見出したのである。但し此の場合は觸媒として銅を Diatomite Brick の上に support せしめたものを使用してゐる。

次に先の 200°C 附近の實驗に於て現れた水素の銅觸媒への溶解に依る妨害を防ぐ目的で硝子玉の上へ銅を薄膜狀に沈澱せしめたものを觸媒として 220°C に於て實驗を行つた結果、幾分良好な結果とはなつたがやはり完全な二次反應ではない事がわかつたのである。

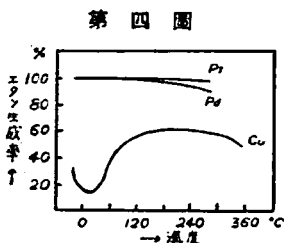
(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (35)

尙以上の實驗に於て得られた材料から種々の溫度に於ける活性化熱を計算してゐる。Diatomite Brick に support せしめた觸媒に於ては 0°C から 60°C の間が 13.4 Kcal., 60°C から 100°C の間が 13.2 Kcal. であつて、硝子玉の上へ沈澱せしめたものに於ては 194°C から 220°C の間が 6 Kcal. であり、 250°C に於ては殆ど零となつてゐる。

Morris 及び Reyerson の研究⁹⁾

觸媒としては白金、パラヂウム及び銅を硅酸ゲルの上に Support せしめたものを用ひ、Flow Method に依つて出て来る瓦斯を分析してゐる。反應容器の溫度、エチレンと水素の混合の割合及び混合瓦斯を反應容器に通ずる速度の三條件を種々に變へて、それに依つてエタンの生成率がどう云ふ影響を受けるかを調

べてゐる。先づ溫度の影響を見ると第四圖に示した様な結果となつた。此の場合混合瓦斯を通ずる速さ及び混合瓦斯の組成は一定に保ち、夫々 60 c.c./min. 及び $3\text{H}_2:1\text{C}_2\text{H}_4$ とした。圖に於けるエタンの生成率は用ひたエチレンがすべてエタンに變つた場合を 100% としてゐる。これで見ると白金及びパラヂウ

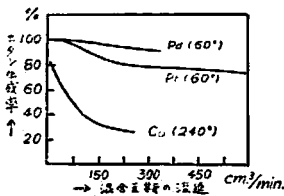


ムの時はあまり溫度の影響が見られないが、銅の時は最小及最大點を有する奇妙な曲線となつてゐる。彼等は此の現象を低温に於て銅の水素化合物が出来る爲であると考へて、次亞磷酸と硫酸銅とから水素化銅を造つてみた處常溫に於ては多量の水素化銅を得たにも拘らず、 100°C 附近では非常に生成率が悪い事を見出した。即ち第四圖の銅の曲線が約 30°C に於て最小値を造つてゐるのは此の溫度に於ては吸着された水素が銅と化合物を造つて反應を妨げるに由ると言ふのである。次に混合瓦斯を流す速さを變へてその影響を見た實驗は第五圖の如き結果と

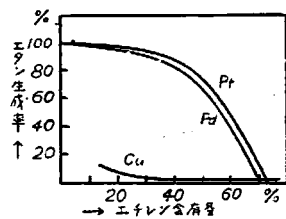
(36) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

なつた。此の場合温度は夫々圖に附記した一定温度に保ち、エチレンと水素の混合の割合は $2\text{H}_2:1\text{C}_2\text{H}_4$ としてゐる。これを見ると銅の場合は他の二者に比し

第五圖



第六圖



て著しく活性が劣るやうであるが、これは銅の場合は還元に高温を要し活性が悪くなるのであらうと説明してゐる。最後に混合瓦斯の組成の影響であるが、 27°C に於ける結果を示すと第六圖の様になる。他に 170°C の實驗もやつてゐるが大體似た結果を與へてゐるから略して置く。此處に興味のある事は白金及びパラジウムに於てはエタンの生成率がエチレンの % に大體逆比例してゐる事である。此の説明として著者等は白金及びパラジウムの場合にはエレンは定方向の吸着をしてその結果氣相から來る水素と反應しない、それに反して水素は活性化された形に吸着されて氣相から衝突するエチレンと直ぐに反應を起す、然るにエチレンが水素よりも強く吸着されるから反應は結局エチレンの量が多い時は甚しく抑制されるのであると言つてゐる。又銅に於ては此のやうな關係がないのばエチレンに對する吸着が前二者程強くないからであらうと述べてゐる。

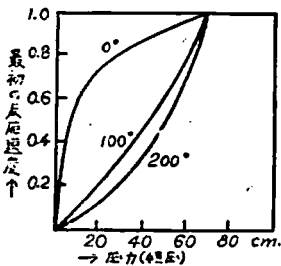
Constable の研究¹⁰⁾

Constable は反應速度の研究に於て表面積の未知のものに就いて吸着量等を調べてもあまり價值がないと考へ、毎回實驗後に既知量の酸素を加へて觸媒の上に種々の酸化の程度の酸化膜を造り、その酸化膜の厚さを干渉計を用ひて測定し、

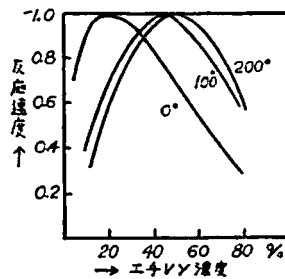
(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (37)

それと使用した酸素の量とから觸媒の表面積を計算してゐる。觸媒としては銅を使用し、温度は 0°C 、 100°C 及び 200°C の三種に就いて行つてゐる。先に述べた Pease の實驗に於ては反應中壓力の變化と共に夫々の吸着量が變化して反應速度の測定を妨害したのであるが、Constable はそれを幾分防ぐ目的で Pease の裝置を少し變へて恒壓の實驗を行つてゐる。先づエチレンと水素との 50% 宛の混合瓦斯に就いて全壓力と反應速度との關係を調べると第七圖の様な結果が得られ

第七圖



第八圖



た。反應速度は夫々の温度に於て最大のものを何れも 1 としてゐる。これで見ると 0°C では觸媒の表面は殆ど飽和されて居り、 100°C 及び 200°C に於ては甚だしく不飽和である事がわかる。次に混合瓦斯の組成を變へて見ると第八圖の様になつた。此の場合壓力は一氣壓に保つてゐる。圖に於ける反應速度の單位は前と同じく各温度に於ける最大値を夫々 1 としてゐる。これで見ると最大反應速度を與へる組成は 0°C にあつては C_2H_4 が 18% の點であるが 200°C では殆ど 50% となつてゐる。此の關係は前に Pease の得た結果とよく一致してゐる。此の 18% と云ふ最大反應速度を與へる組成から 0°C に於けるエチレンと水素の觸媒表面に於ける平均生命の比を求めると、エチレンが水素の 17 倍の平均生命を有する結果となつた。Constable は此かる觸媒表面に於ける吸着分子の平均生命か

(38) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

ら出發して一般の觸媒反應に對する独自の動力學を築き上げて居り、¹¹⁾ 此のエチレンと水素の反應に對しては次の様な反應速度式を吟味してゐる。

$$(i) \quad Kt = Ax + B \log \frac{a}{a-x} + C \log \frac{b}{b-x}, \quad (a \neq b)$$

$$(ii) \quad Kt = Ax + B \log \frac{a}{a-x} + C \left\{ \frac{1}{a-x} \cdot \frac{1}{a} \right\}, \quad (a=b)$$

A, B, C は何れも恒数、 a, b はエチレンと水素の最初の濃度、 x は時刻 t に於けるエタンの濃度である。但し上式は Pease の装置の如き通常の恒容實驗に於けるものであつて、實驗の結果を非常によく表し得る事が確められた。尙前述の如き恒壓實驗の場合にも同様な速度式を吟味して良好な結果を得てゐる。

Bennewitz 及び Neumann の研究¹²⁾

彼等は白金箔を觸媒とするエチレンと水素の反應に Radiometer の原理を應用して實驗した結果、此の反應が連鎖機構を有するものと推定してゐるのであるが、この研究に就いては既に詳しく本誌に紹介されてあるから、¹³⁾ それを参照され度い。然しながらその後彼等は上記の研究に於て使用した計算方法の中に誤りのある事を見出したので連鎖機構が存在するか否かと云ふ事は依然として未知の問題であると述べてゐる。¹⁴⁾

Schuster の研究¹⁵⁾

Schuster はアルコールの分解反應等に就いて種々見事な研究を行つてゐる Dohse 一派の人であつて、此のエチレンの反應に關しても前以つて Dohse 及び他の一人と連名で豫報を發表してゐる。¹⁶⁾

觸媒には活性炭を使用してゐるが、それには 7.8% の灰分がありその中に少量の鐵と痕跡量の銅を含んでゐる。反應の温度は -84°C から 75°C の範圍で行つてゐる。上記の觸媒の表面積を調べると 1 gr. に就き 400 平方米と云ふ大きな

(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (33)

値を得た。次に此かる觸媒に對する水素、エチレン及びエタンの吸着恒温圖を 0°C から 75°C に亘つて求めてゐるが、それに依つてエチレンとエタンが非常に強く吸着され、水素は反對にその壓に比例して非常に弱く吸着される事がわかつた。そこで實驗方法としては恒容裝置を用ひ先づエチレンを入れると殆ど全部吸着されて氣相は大體眞空に近くなる、そこへ水素を入れると水素は殆ど吸着されないし、反應生成物のエタンは又殆ど全部吸着されるから、壓力の減少に依つて極めて正確に反應の進行が測定され、最後に全部エタンになると共に壓力は又殆ど零になる。此かる巧妙な方法を用ひて測定したる結果、反應速度はエチレンの量には無關係に水素に關して一次反應である事を見出した。反應生成物のエタンは何等反應速度に影響しなかつた。但し炭酸瓦斯は反應を妨げる事がわかつた。次に水素の壓を常に一定に保ちながら反應を行ふと最初は零次反應で進み、或る點に至つて突然エチレンに關して一次反應となつて完結した。此の零次反應から一次反應への轉移點は觸媒に依つて異なるが、同一觸媒に於ては常に觸媒に吸着されてゐるエチレンの量が反應の進行と共に段々減じて來て一定量に達した點から一次反應が起る事が確められた。以上の結果から Schuster は反應の機構として次の如く述べてゐる。

(i) 反應は吸着された水素と吸着されたエチレンとの間で行はれるものである。

(ii) 反應速度が水素濃度にのみ比例してエチレンの量に無關係である事はエチレンのすべてが直ちに反應し得るやうな状態で吸着されてゐるのではなくして、灰分中の鐵や銅が存在する部分が活性中心となり、その様な活性部分にあるエチレンのみがその部分へ吸着された水素又は活性中心へ表面上を擴散して來た水素と反應を行ふのである。

(iii) 反應生成物エタンは不活性表面に對しても活性中心に對すると同一の吸着ポテンシャルを持つてゐる（此の事は吸着熱の測定から確められてゐる）から

(40) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

直ちに活性中心から他の不活性表面へ去つて反應を少しも抑制しない。

(iv) 故に此の場合活性中心以外の他の不活性表面は通常考へられる様な反應に無關係なものではなくして、活性中心へ水素やエチレンを供給する Reservoir であると共に、生成物エタンを勞力を費さずを受取つてやる役目をするものである。

(v) 故にエチレンが多量に吸着されてゐて絶えず不活性表面から活性中心へ補給される限り、反應速度は水素の吸着量従つて又水素の壓に比例して一次反應となり、水素の壓を一定に保つ時は零次反應となるわけである。然しながら恒壓の場合は反應の進行と共にエチレンが消費されて、遂にはエチレンの分子數が丁度活性中心の數と一致するに至る。即ち丁度活性中心のみがエチレンに依つて覆はれ、他の不活性表面にはもはや過剰のエチレンが存在しなくなる。従つて此の點からは反應は當然エチレンに關して一次反應となるわけである。此くして恒壓實驗の零次反應から一次反應へ移る境目のエチレンの吸着量から直接觸媒の活性中心の數が計算出来るのである。

反應速度に對する溫度の影響を見るに -84°C から 25°C 迄は反應速度が漸次増加し、 50° と 75° の間で最大となり夫以上の溫度では又減じてゐる。又反應の次數も -34°C から 25°C 迄は水素に關して完全に一次反應であるが、 50° 以上では漸次一次反應から外れて来る。それで -84°C と 25°C との間に於て反應速度恒數の溫度係數を計算すると 10°C に就き 0.64 となつた。従つて活性化エネルギーは僅かに 2 Kcal. となる。此の様な小さな溫度係數は通常擴散の溫度係數を意味するものと考へられてゐるが、Born 及び Weisskopf¹⁷⁾ 或は Born 及び Frank¹⁸⁾ の理論に依れば反應物質が相當長く相接觸して居れば本來必要な活性化熱を有せずともより小なるエネルギーで反應し得る様な機會が存在する事が量子力學的立場から證明出来るのであつて、反應前と反應後の分子間の距離が 0.8 Å 程度の差である時には反應物質が數秒間接觸して居る中にその様な機會が得られ

(外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應 (41)

るとの事である。今エチレンに水素を添加した時に出来るエタンの二つの炭素原子に附いてゐる水素原子間の距離は $2.7\text{\AA}$ であつて水素分子に於ける原子間の距離は $0.8\text{\AA}$ である。即ち反應の前後で $0.95\text{\AA}$ の差がある事になる。然るに一方此の實驗に於て水素とエチレンとが相接觸してから反應する迄の時間を調べると非常に長い事がわかつた。即ち Eorn 及び Weisskopf 或は Born 及び Frank の機構が行はれる可能性が大いにあるわけである。

以上甚だ簡單ながら主要な研究に就いて概略を述べた積りであるが、最後に此のエチレンの水素添加反應の機構に就いて少し考へて見度い。先づ以上の諸家の研究を通覽してみるに何れの場合も反應が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事は殆ど確實であると思はれる。此の事は Schuster も指摘してゐるところであつて、彼は前述の如く巧妙な單分子吸着相の方法を用ひて最も明確にこれを立證してゐる。又 Pease は熱處理や被毒に依る觸媒の活性度の減小が常に水素に對するその觸媒の吸着能の減小と關聯してゐる事から、反應が行はれる爲にはエチレンのみならず水素も亦吸着されなければならないと述べてゐる。殊に Pease の場合エチレンの過量が反應を抑制すると云ふ事實は明に上記の機構を支持してゐるものと思はれる。又 Rideal や Constable もこの機構に依つて反應が行はれるものと考へてゐる。唯 Morris 及び Reyerson は硅酸ゲルに Support せしめた白金及びパラジウムの場合、吸着された水素が氣相から衝突したエチレンと反應すると考へてゐるが、あまり確實な證據があるわけではないし、又この様な機構は相當高温を要するものと思はれる。むしろ彼等の場合エタンの生成率がエチレンの量に逆比例してゐる事はエチレンの吸着が強いために水素の吸着が妨げられ反應が抑制されるのであると解釋すべきであらう。尙又 Bennewitz 及び Neumann に依つて問題にされた連鎖機構の存在は彼等も言つてゐる様に今の處未だ將來に残された問題と言ふべきであらう。(8. 2. 13.)

(42) (外山修) 動力學的立場から見たエチレンと水素の接觸觸媒反應

文 献

- 1) Sabatier et Senderens: Compt. rend. 124, 1359 (1897)
- 2) Grassi: Nuovo Cimento: [6] 11, 147 (1916)
- 3) D. M. and W. G. Palmer: Proc. Roy. Soc. [A] 99, 402 (1921)
- 4) Lazier and Adkins: J. Phys. Chem. 30, 353 (1926)
- 5) Rideal: J. Chem. Soc. 121, 309 (1922)
- 6) Pease: J. Am. Chem. Soc. 45, 1196 (1923)
- 7) Pease: J. Am. Chem. Soc. 45, 2235 (1923)
- 8) Pease and Harris: J. Am. Chem. Soc. 49, 2553 (1927)
- 9) Morris and Reyerson: J. Phys. Chem. 31, 1224 (1927)
- 10) Constable: Z. Elektrochem. 35, 105 (1929)
- 11) Constable: Proc. Cam. phil Soc. 24, 307 (1928)
Constable: Trans. Far. Soc. 28, 227 (1932)
- 12) Bennewitz u. Neumann: Z. Phys. Chem. 7, 273 (1930)
- 13) 李: 本誌第五卷第一輯紹介 38 頁 (昭和六年)
- 14) Bennewitz u. Neumann: Z. Phys. Chem. 17, 457 (19320)
- 15) Schuster: Z. Phys Chem (B) 14, 249 (1931)
Schuster; Trans. Far. Soc. 28, 406 (1932)
- 16) Dohse, Kälberer u. Schuster: Z. Elektrochem. 36, 677 (1930)
- 17) Born u. Weisskopf: Z. Phys. Chem (B) 12, 206 (1931)
- 18) Born u. Frank: Nachr. Götting. Ges. II. 77 (1930)