



Title	水性ガス反応の理論
Author(s)	堀内, 壽郎; HORIUTI, Juro
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 8, 58-78
Issue Date	1952-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22440
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_P58-78.pdf



水性ガス反応の理論*

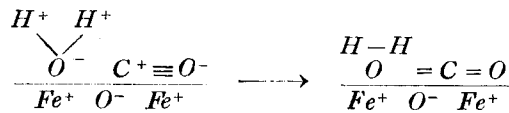
堀内 壽郎

Kinetic Analysis of Water Gas Reaction

Juro HORIUTI

Abstract

The steady rate of the catalysed water gas reaction, $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, in the presence of magnetite catalyst, was analysed under the assumption that the reactant gas diffused from the gas phase of the homogeneous composition through a diffusion layer of uniform thickness toward the catalyst's surface, while the resultant diffused back reversely and that the reaction proceeded as a single elementary reaction,



on a site consisting of three adjacent ions Fe^+ , O^- and Fe^+ , which was otherwise capable of adsorbing H_2O or CO_2 .

The conclusion was that the catalyst's surface reaction was controlling at lower temperatures, the logarithm of the rate v running linearly with the reciprocal of the absolute temperature T with some breaks, the inclination of $\log v$ against $-1/T$ decreasing step by step with increasing temperature, until $\log v$ ran flat, when the diffusion of CO governed the rate, under the usual condition of excess H_2O in the reactant gas, and then the inclination became negative at higher temperature, $d \log v/d\left(\frac{1}{RT}\right)$ equalling half the heat toning of the water gas reaction, when the back diffusion of the resultant was controlling.

The temperature of the last transition of the controlling step was calculated at 1300, 1700, 2200 and 2700° K respectively for the mol ratio 1, 2, 3 and 4 of H_2O and CO of the reactant gas, which showed that the reaction was controlled by diffusion, if at all, only of CO at the practical condition.

緒 言

有利な觸媒を撰擇し有利な反應條件を豫言する爲には、反應の機構を明らかにし、更に進んで其機構を觸媒並びに反應に關與する物質の性質から必然的に導き出し得る様にしておかなければならぬ。

*) 觸媒研究所報告 第61號

水性ガス反應の理論

水性ガス反應の様な不均一系觸媒反應に於ては原料ガスは擴散によつて觸媒面に到達し（行きの擴散）そこで出來た反應ガスは同じく擴散によつて（歸りの擴散）氣相に歸らねばならない。ここに機構と云うのはこの一連の操作が起る順序次第特にどんな狀況でどの操作が律速段階になつてゐるかを意味するものとする。これをきめる一つの方法は本當らしい幾つかの機構を擧げ、それぞれから導かれる結論を實驗に問うて妥當なものを選び出すにある。然し金屬觸媒に就ては吾々は既に多くの知識を持つてゐるが Fe_3O_4 の様な酸化物觸媒については殆んど據り所になる知識もないし、また又解析してこれを取出し得る様な反應動力學的數値も筆者の知る限りそろつてゐない。この方法を具體的に説明する爲に、先ず一つの簡単な機構を假定してそれから結論を引出し、これを實證する方法を述べる事にする。

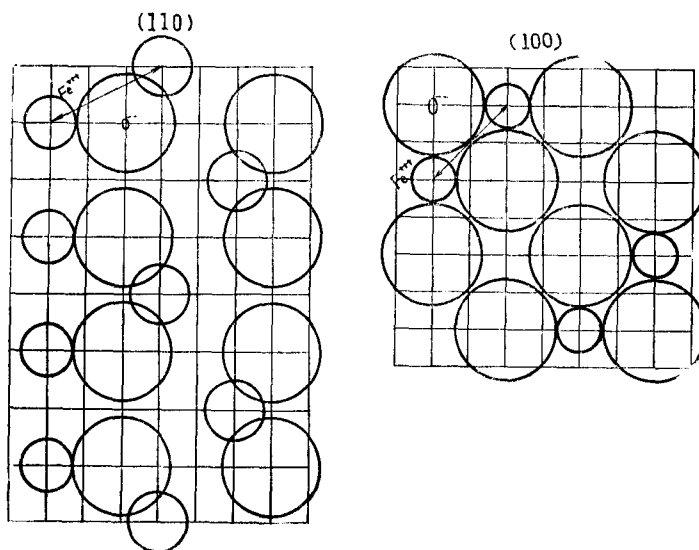
本稿に於ては原料ガスは CO と H_2O のみより成り且つ CO 轉化反應、



以外の副反應は起らないとする。

先ず§1に反應(1)の機構を假定しこの假定の下に§2, 3, 4, 5及び6に觸媒面の反應速度を其處の各分子の分壓の函數として算出し、次に§7に擴散を検討し、§8に觸媒面の反應が平衡にある時得らるべき定常反應速度を算出する。§9及び§10にその濃度及び温度による變化を吟味した上§11にこれ等の結果を總合して全操作が定常的に進行しつつあるときの速度の温度變化を導びき§12に實用反應の實驗狀況即ち流動法による實驗結果を解析して理論的結論と對比すべき定常反應速度を求め方法述べる。

§1 CO 轉化反應の機構



第 1 圖

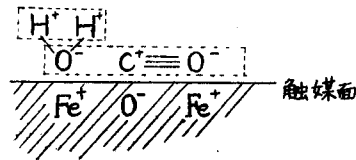
觸 媒

磁鐵礦 Fe_3O_4 の主要面 (110) には Fe^{+++} と O^- が, (100) には Fe^{+++}, Fe^{++} 及び O^- が第 1 圖に示すように排列しているとされる。^{*}。但し (110) に於ける Fe^{+++} と Fe^{++} とは常に電子を交換することによつて電氣傳導に寄與し従つてこれ等は物理的に同等であるとされる。

この觸媒を充填した塔に CO と H_2O の混合物を流し込むとき次の簡単な機構により定常的に水性ガス反應が起つてゐるとする。

1°. 觸媒面には一様な厚さの動かない氣體の膜が密着しており, その外側の氣相中の各成分の濃度は一様であつて濃度の傾きはこの層に垂直な方向にのみある。この層を擴散層と云う氣相中の CO と H_2O は擴散層中を擴散して觸媒面に達し, そこで水性ガス反應を起して出來た CO_2 と H_2 とは再び擴散層を逆に擴散して氣相に還る。

2°. 擴散によつて觸媒面に達した CO と H_2O とは第 2 圖に示す様に 3 つ組イオン $Fe^+ O^- Fe$ (は (100) に於ける $Fe^{+++} O^- Fe^{++}$ 及び (110) の $Fe^{+++} O^- Fe^{++}$ を代表するとする) に, イオンが各分子の双極子に及ぼす靜電氣的引力で吸着され, 量子力學的共振によつて原子結合の組替を起し, で圍まれた原子同志が新たに結合して H_2 と CO_2 になる。



第 2 圖

第 1 圖に矢で示す (100) の $Fe^{+++}-Fe^{+++}$ 間隔が 3 \AA , (110) の $Fe^{+++}-Fe^{++}$ 間隔が 3.4 \AA であるに對し, CO_2 の $O-O$ 間隔は 2.7 \AA , CO ののは 1.15 \AA 第 2 圖の如く反應が起るとすることは無理でない。

3°. CO 及び H_2O の行きの擴散, 觸媒面の反應及び CO_2 及び H_2 の歸りの擴散から成る一連の操作は何處にも物質の蓄積を起さずに, 即ち定常的に起る。

§ 2 觸媒面の反應速度

觸媒面の反應速度 U_c を § 1 の假定の下に溫度及び其處に於ける各分子の濃度従つて分壓の函數として表わす。但し U_c は觸媒充填層の單位容積を占める觸媒に割付けたものとする。

一般に反應はいくつかの素反應から成る^{**})と云う事は一つ一つの素反應が, その反應が起るために何れも必要であり且つ全體として十分であると云う事である。その反應が定常的に起つてゐる場合即ち各中間生成物の増減の速度が反應速度に比して無視し得るように起つてゐる

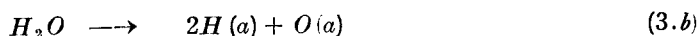
^{*}) 北大宮原教授は Fe_3O_4 の之等主要面を一, 一, 作圖して筆者に與えられた上, この結晶について多くの教示を與えられた。其御好意に對し厚く感謝する。

^{**}) 堀内, 殿村, “化學反應の統計力學” 三共出版社 1950, [今後この文献を單に (I) と記す] 參照

場合或る特定の素反應の正逆兩方向の速度が他の如何なる（反應が起るために必要な）素反應の正逆方向速度に比べても十分小さいとき、その素反應をその反應の律速段階、反應が起るために必要にして十分な、律速段階の起るべき回数 μ を化學量數、律速段階の正方向の速度 v を一回の反應に割付けた回数 v/μ を正方向の一方向きの反應速度 \vec{U}_C と夫々云う。即ち

$$\vec{U}_C = v/\mu \quad (2)$$

例えば §1 の機構に於ては反應は一つの素反應のみより成り、從つて律速段階は反應そのものであつて必然的に、 $\mu = 1$ でなければならぬ。然し若しこの反應が次の機構で起り。



(3.d) が律速段階ならば $\mu = 2$ にならなければならない。ここに $C(a)$, $O(a)$, $H(a)$ また $H'(a)$ はは何れも吸着された C , O または H 原子を表わし、 $H(a)$ と $H'(a)$ とは觸媒面の互に違ふ部分に吸着された H 原子を示す。即ちこの機構は CO の解離吸着及び CO_2 生成は觸媒面の或る部分で行われるが吸着水素原子 $2H(a)$ の再結合は其處では起らないで違ふ他の部分に行き、 $H'(a)$ となつて其處で起る；その素反應が(3e)であつて $H(a)$ が他の部分に動いて行く素反應(3d)が律速段階であるとするものである。

U_C , \vec{U}_C , 及び μ は一般に次の關係にある。*)

$$U_C = \vec{U}_C (1 - X^{1/\mu}) \quad (4)$$

ここに

$$X = p^{\delta L} / p^{\delta R (**)} \quad (5)$$

$p^{\delta L}$ 及び $p^{\delta R}$ は反應を表わす化學方程式のそれぞれ左邊及び右邊の素子系の $p^{\delta L}$ 函數 (***) であつて(1)の反應についてはそれぞれ次の様に表わされる。

$$p^{\delta L} = p^{CO} p^{H_2O} = \frac{Q^{CO} Q^{H_2O}}{N^{CO} N^{H_2O}} \quad (6. \delta^L)$$

$$p^{\delta R} = p^{CO_2} p^{H_2} = \frac{Q^{CO_2} Q^{H_2}}{N^{CO_2} N^{H_2}} \quad (6. \delta^R)$$

N^{CO} 等はそれぞれ CO 等の濃度（單位容積中にある分子數）、 Q^{CO} 等は1箇の CO 分子が單位容積にあるときの狀態和であつて CO の様な2原子分子に就ては近似的に次の様に表わされる (***)

$$Q^{CO} = \frac{(2\pi m^{CO} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^{CO} kT}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu^{CO}}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{\epsilon_0 + h\nu^{CO}/2}{kT}}$$

*) (I), §41 參照

**) (I), §41 參照

***) (I), §18 參照

****) 堀内,「化學反應論」岩波講座「物理學」X, C, 2, (1940), §7 參照

觸 媒

ここに k は Boltzmann 恒數, h は Planck 恒數, T は絶對溫度, m^{CO} は分子の質量, I^{CO} は慣性率, ν^{CO} は振動數, ϵ_0^{CO} は平衡の位置に於けるポテンシャルエネルギーである。

$p^{CO} = \frac{Q^{CO}}{N^{CO}}$ 等は近似的に次の形に書かれる。^{*}

$$p^{CO} = \frac{Q^{CO}}{N^{CO}} = \frac{Q_p^{CO} e^{-\frac{\epsilon^{CO}}{RT}}}{P_C^{CO}} \quad (7.p)$$

ここに

$$Q_p^{CO} = \frac{kT_m}{\Gamma h} \frac{(2\pi m^{CO} kT_m)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^{CO} kT_m}{h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu^{CO}}{kT_m}}\right)^{-1} e^{1/2} \quad (7.Q)$$

$$\epsilon^{CO} = (\epsilon_0^{CO} + h\nu^{CO}/2 + 7/2 kT_m) N_A \quad (7.e)$$

P_C^{CO} は觸媒面に於ける CO の分壓を, T_m は P^{CO} 等を用いて反應速度を表わさんとする溫度域の平均溫度を, Γ は P^{CO} を $mmHg$ で表わすとき 1333 になる換算恒數を, R は氣體恒數を, N_A は Avogadro 數をそれぞれ表わす。 Q_p^{CO} 等をその單位で計算すると 10^{10} 以上になる。従つて Q_p^{CO}/P_C^{CO} 等は吾々の問題にする實驗狀況で 1 より遙かに大きい數である。 ϵ^{CO} は氣體 CO のエンタルピーになる。^{**}

(5), (6) 及び (7) により X は次の様に表わされる。

$$X = \frac{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O}}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2}} e^{\frac{Q}{RT}} \frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}} \quad (8.X)$$

ここに

$$Q = \epsilon^{CO_2} + \epsilon^{H_2} - \epsilon^{CO} - \epsilon^{H_2O} \quad (8.Q)$$

はその定義により CO 轉化反應の恒壓實熱量を表わす。

觸媒面の反應が平衡にあるとき, 即ち $U_c = 0$ なるときは (4) により $X = 1$ でなければならぬ。その場合の $\frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}}$ の値を

$$K = \frac{P_{C,e}^{CO_2} P_{C,e}^{H_2}}{P_{C,e}^{CO} P_{C,e}^{H_2O}} \quad (9)$$

とすれば X は次の様に表わされる。

$$X = \frac{1}{K} \frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}} \quad (10)$$

ここに $P_{C,e}^{CO}$ 等は P_C^{CO} 等の平衡に於ける値を表わす。(10) により一般式 (5) は $\mu = 1$ なる反應 (10) に就て次の様に書かれる。

$$U_c = \bar{U}_c \left(1 - \frac{1}{K} \frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}}\right) \quad (11)$$

*) 堀内; 「觸媒」 2 (1947) [以下この文献を單に II と記す], § 4 參照

**) II, § 6 參照 第二輯 (昭 22)

§3 \vec{U}_C の表式

(2) 及び $\mu = 1$ なることにより \vec{U}_C は \vec{v} に等しい。その \vec{v} は次の様に表わされる。*)

$$\vec{v} = \vec{U}_C = \kappa \frac{kT}{h} G q_{\sigma^*}^{\delta^*} \frac{\Theta_{\sigma^*(0)}}{p^{\delta^I}} \quad (12)$$

ここに G は素反応の起る場所 σ^* の数であつて U_C 従つて \vec{U}_C を §2 に述べた様に觸媒充填層の単位容積を占める觸媒に割付けることにすれば、 G もその量の觸媒にある σ^* の總數でなければならぬ。 σ^* は §1 の機構に就ては並んだ 3 つの Fe^+ , O , Fe 原子の附近の場所である。 $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は臨界系 δ^* の構成素粒子をその標準状態から等温可逆的 σ^* に持つて來て δ^* としてそこに坐らせるに要する仕事 $\varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}$ (δ^* 1 gm モルに割付けた) の Boltzmann 因子 $e^{-\frac{\varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}}{RT}}$, $\Theta_{\sigma^*(0)}$ は σ^* が空いている確率, p^{δ^I} は其素反応の原系 δ^I の p^δ 函數である。§1 の機構に於ては律速素反応がそのまま反應であるから

$$p^{\delta^I} \equiv p^{\delta^L} \quad (13)$$

(12) の T を近似的に**)

$$T = T_m e^{1 - \frac{T_m}{T}}$$

の形に表わせば、 U_C は (12), (6. δ^L) 及び (7. p) によつて次の如く表わされる。

$$\vec{U}_C = \rho e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon}{RT}} \frac{P_C^{CO} P_C^{H_2O}}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O}} \Theta_{\sigma^*(0)} \quad (14. U)$$

ここに

$$\rho = \frac{\kappa k T_m}{h} G, \quad \Delta^* \varepsilon = \varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*} + k T_m - \varepsilon^{CO} - \varepsilon^{H_2O} \quad (14. P) \quad (34. \varepsilon)$$

§4 $\Theta_{\sigma^*(0)}$ の表式

(14. U) の $\Theta_{\sigma^*(0)}$ を次の一般的關係,**)

$$\frac{\Theta_{\sigma^*(\delta)}}{\Theta_{\sigma^*(0)}} = \frac{q_{\sigma^*}^{\delta^*}}{p^\delta} \quad (15)$$

並びにの機構によつて具體的に表わす。ここに $\Theta_{\sigma^*(\delta)}$ は或る素子系 δ が σ^* を占領している確率を, $q_{\sigma^*}^{\delta^*}$ は δ を構成する素子系を等温可逆的に σ^* に持來して坐らせるに要する仕事 $\varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}$ (1 瓦モルに割付けた値) の Boltzmann 因子,

$$q_{\sigma^*}^{\delta^*} = e^{-\frac{\varepsilon_{\sigma^*}^{\delta^*}}{RT}} \quad (16)$$

*) (I), §37 及び §39 参照

**) (II), §4 参照

***) I, §18 参照

今 σ^* に坐り込む素子系を H_2O , $2H_2O$ 又は CO_2 であるとして $\theta_{\sigma^*(\sigma)}$ を算出する。即ち Fe^+, O^-, Fe^+ なる σ^* の上に H_2O 1 箇または H_2O 2 箇または CO_2 1 箇が吸着するものとする。 H_2O 1 箇は σ^* の 2 つの物理的に同等な Fe^+ のうち何れかに吸着し従つて 2 つの場合があるとする。

(15) はその各々の場合に次の様に書かれる。

$$\frac{\theta_{\sigma^*(H_2O)}}{\theta_{\sigma^*(O)}} = \frac{q_{\sigma^*}^{H_2O}}{p^{H_2O}}, \quad \frac{\theta_{\sigma^*(2H_2O)}}{\theta_{\sigma^*(O)}} = \frac{q_{\sigma^*}^{2H_2O}}{(p^{H_2O})^2}, \quad \frac{\theta_{\sigma^*(CO_2)}}{\theta_{\sigma^*(O)}} = \frac{q_{\sigma^*}^{CO_2}}{p^{CO_2}}$$

$p^{2H_2O} = (p^{H_2O})^2$ なる事に注意し, p^{H_2O} 等を (7. P) の形に, $q_{\sigma^*}^{H_2O}$ 等を (16) の形にそれぞれ表わせば次の表式を得る。

$$\frac{\theta_{\sigma^*(H_2O)}}{\theta_{\sigma^*(O)}} = \frac{P_C^{H_2O}}{Q_V^{H_2O}} e^{\frac{4\varepsilon(H_2O)}{RT}} \quad (17.H_2O)$$

$$\frac{\theta_{\sigma^*(2H_2O)}}{\theta_{\sigma^*(O)}} = \left(\frac{P_C^{H_2O}}{Q_V^{H_2O}}\right)^2 e^{\frac{4\varepsilon(2H_2O)}{RT}} \quad (17.2H_2O)$$

$$\frac{\theta_{\sigma^*(CO_2)}}{\theta_{\sigma^*(O)}} = \frac{P_C^{CO_2}}{Q_V^{CO_2}} \quad (17.CO_2)$$

ここに $4\varepsilon(H_2O) = \varepsilon^{H_2O} - \varepsilon_{\sigma^*}^{H_2O}$, $4\varepsilon(2H_2O) = 2\varepsilon^{H_2O} - \varepsilon_{\sigma^*}^{2H_2O}$, $4\varepsilon(CO_2) = \varepsilon^{CO_2} - \varepsilon_{\sigma^*}^{CO_2}$ はそれぞれ H_2O , $2H_2O$ 及び CO_2 の吸着熱である。然るに起り得べきすべての場合の確率の總和は 1 であるから, 確率 $\theta_{\sigma^*(H_2O)}$ 等及び $\theta_{\sigma^*(O)}$ の間には次の関係がある。

$$\theta_{\sigma^*(O)} + 2\theta_{\sigma^*(H_2O)} + \theta_{\sigma^*(2H_2O)} + \theta_{\sigma^*(CO_2)} = 1 \quad (18)$$

σ^* に属する 2 つの Fe^+ は同等であるから 2 つの場合の $q_{\sigma^*}^{H_2O}$ 従つて (17. H_2O) により 2 つの場合の $\theta_{\sigma^*(H_2O)}$ は同等である。(18) 左邊第 2 項の $2\theta_{\sigma^*(H_2O)}$ はそれ等の和を示す。

$\theta_{\sigma^*(H_2O)}$ 等を (17) より (18) に代入すれば次式を得る。

$$\theta_{\sigma^*(O)} = \left\{ 1 + 2 \frac{P_C^{H_2O}}{Q_V^{H_2O}} e^{\frac{4\varepsilon(H_2O)}{RT}} + \left(\frac{P_C^{H_2O}}{Q_V^{H_2O}}\right)^2 e^{\frac{4\varepsilon(2H_2O)}{RT}} + \frac{P_C^{CO_2}}{Q_V^{CO_2}} e^{\frac{4\varepsilon(CO_2)}{RT}} \right\}^{-1} \quad (19)$$

§5 觸媒面の反應速度とその溫度變化

前節までの展開により §1 の機構による U_C を $T, P_C^{CO}, P_C^{CO_2}$ 及び $P_C^{H_2O}$ の函數として表わすことが出来る。

即ち $\theta_{\sigma^*(O)}$ を (19) より (12) に代入し, かくして表わされる \bar{U}_C を更に (11) に代入すれば U_C は次の如くなる。

$$U_C = k(P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2O}/K) \quad (20 \cdot U)$$

*) I, §17 (i) 参照

ここに

$$k = \frac{\rho e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon}{kT}}}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O} \left\{ 1 + 2 \frac{P_C^{H_2O}}{Q_p^{H_2O}} e^{\frac{\Delta \varepsilon(H_2O)}{RT}} + \left(\frac{P_C^{H_2O}}{Q_p^{H_2O}} \right)^2 e^{\frac{\Delta \varepsilon(2H_2O)}{RT}} + \frac{P_C^{CO}}{Q_C^{CO_2}} e^{\frac{\Delta \varepsilon(CO_2)}{RT}} \right\}} \quad (20.k)$$

若し擴散が平衡にあれば

$$P^{CO} = P_C^{CO}, P^{H_2O} = P_C^{H_2O}, P_C^{CO_2} = P^{CO_2}, P_C^{H_2} = P^{H_2} \quad (21)$$

である。その場合の U_C を U_R とすれば

$$U_R = k (P^{CO} P^{H_2O} - P^{CO_2} P^{H_2} / K) \quad (22.U)$$

$$= k \frac{\rho e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon}{RT}}}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O} \left\{ 1 + \frac{2P^{H_2O}}{Q_p^{H_2O}} e^{\frac{\Delta \varepsilon(H_2O)}{RT}} + \left(\frac{P^{H_2O}}{Q_p^{H_2O}} \right)^2 e^{\frac{\Delta \varepsilon(2H_2O)}{RT}} + \frac{P^{CO_2}}{Q_C^{CO_2}} e^{\frac{\Delta \varepsilon(CO_2)}{RT}} \right\}} \quad (22.k)$$

(22.k) 右邊分母の { } 内の各項は何れも正であるからそれ等の一つを取り他を無視して次の如く表わされる量は何れもの上限を與える。

$$k(H) = \frac{\rho}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O}} e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon}{RT}} \quad (23.H)$$

$$k(H_2O) = \frac{\rho}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O}} e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon + \Delta \varepsilon(H_2O)}{RT}} \frac{Q_p^{H_2O}}{P^{H_2O}} \quad (23.H_2O)$$

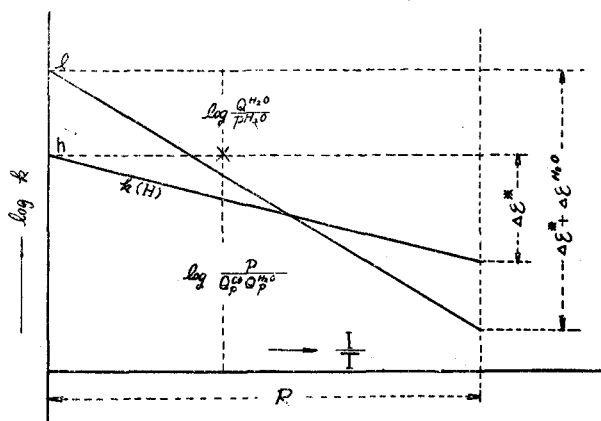
$$k(2H_2O) = \frac{\rho}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O}} e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon + \Delta \varepsilon(2H_2O)}{RT}} \left(\frac{Q_p^{H_2O}}{P^{H_2O}} \right)^{-2} \quad (23.2H_2O)$$

$$k(CO_2) = \frac{\rho}{Q_p^{CO} Q_p^{H_2O}} e^{-\frac{\Delta^* \varepsilon + \Delta \varepsilon(CO_2)}{RT}} \frac{Q_p^{CO_2}}{P^{CO_2}} \quad (23.CO_2)$$

而して { } 内の各項がそれぞれ壓倒的に大きいとき、それに相當する上限 $k(\theta)$ は正確な上からの近似を與える。{ } 内の 2 項が同じ位で而もその他に比べて壓倒的に大きいときにはそれ等に相當する上限は眞値の倍位であり、3 項が同じ位で他に比べて大きいときはそれ等に相當する上限は眞値の 3 倍位である。

従つて $k(H)$ 等のうち最小値を取ればそれ等のうちのいくつかが略等しい特別の場合を除きよく眞値が表わされる。 $\log k$ を縦軸に、 $1/T$ を横軸に取つてそれ等の間の關係を第 3 圖に示す。

但し、 $k(2H_2O)$ 及び $k(CO_2)$ を圖の混雜を避けるために省略し、 $\Delta^* \varepsilon$ 及び $\Delta \varepsilon^{H_2O}$ を温度に無關係に恒定とした。そうすると $k(H)$ 及び $k(H_2O)$ は第 3 圖のように直線で表わされる。



第 3 圖

$k(H_2O)$ 直線の縦軸との交点 l は $k(H)$ の交点 h の上になければならない。(23)により l は h よりも $\log \frac{Q_v^{H_2O}}{P^{H_2O}}$ だけ高く $\frac{Q_v^{H_2O}}{P^{H_2O}}$ は §2 に述べた様に 1 より遙かに大きい数であるからである。この点から出発して $k(H_2O)$ 直線は $-\Delta\epsilon^*$, $k(H)$ は $-\Delta\epsilon^* - \Delta\epsilon(H_2O)$ なる傾を以てそれぞれ低下して行く。若し H_2O の吸着熱 $\Delta\epsilon(H_2O)$ が負であつたら實驗的に意味のある領域で兩直線は變らない。従つて $k(H_2O)$ は最低となる事はないから k の近似として問題にならなくなる。

この事は $\frac{P_C^{H_2O}}{Q_v^{H_2O}}$ が 1 より遙かに小さいから若し $\Delta\epsilon(H_2O)$ が負であつたら (17. H_2O) により $\theta_{\sigma^*(H_2O)}$ が $\theta_{\sigma^*(O)}$ に對し無視し得る程小さくなつて吸着が全く問題にならなくなる事と對應する。

従つて H_2O の吸着が問題となる限り $\Delta\epsilon(H_2O)$ は正であり従つて $-\Delta\epsilon^* - \Delta\epsilon(H_2O)$ は $-\Delta\epsilon^*$ よりも代數的に小さく $k(H_2O)$ は $k(H)$ と $1/T - O$ なる範圍で必ず交らなければならない。圖には表わしてないが $k(2H_2O)$ と縦軸との交点は(23)から容易に推論されるように $k(H_2O)$ のよりも同じだけ更に高くなければならない。更に $\Delta\epsilon(2H_2O)$ が $\Delta\epsilon(H_2O)$ の丁度倍ならば容易に示されるように $k(2H_2O)$ 直線は $k(H)$ と $k(H_2O)$ との交點を通らなければならない。

$k(CO_2)$ は P^{CO_2} が P^{H_2O} と同程度である限り l より高い點から出發しなければならぬ。 $Q_v^{CO_2}$ は $Q_v^{H_2O}$ より大きいからである。従つて若し $\Delta\epsilon(CO_2)$ が $\Delta\epsilon(H_2O)$ より小さかつたら最低上限の近似値として全く現われて來ない事になる。現われるためには H_2O より大きい吸着熱を持つていなければならない。

従つて $1/T$ が小さくなる程即ち温度が高くなる程最低上限の $1/T$ に對する傾きの絶対値は小さくなつて段々水平に近付く。

§6 吸着と反應速度

擴散が平衡に在る場合の反應速度(22)を採り、吸着と反應速度との關係を論ずる。即ち

水性ガス反應の理論

§1 のと同じ機構で反應を起させるいくつかの觸媒があつたとし、夫等の吸着熱の大小と反應速度の大小との關係を論ずる。

但し水分子1個のみ吸着が實際起るとし、吸着熱と活性化熱 $\Delta\epsilon^*$ とは次の關係に在るとする。

$$\Delta\epsilon^* = -a\Delta\epsilon(H_2O) + \text{恒數} \quad (24. \epsilon)$$

ここに

$$0 < a < 1 \quad (24. a)$$

即ち律速素反應の原系または生成系に屬する何れかの分子の吸着状態のエネルギーが低下し従つて吸着熱が増大すれば活性化熱はそれより少い。其一部分だけ低下するとするものである。

この關係は Polanyi & Evans*) 其他の人々によつて量子力學的に理論付けられ多くの人々**)によつて實證された。

第2圖に示す如く $k(H)$ 直線の $1/T=O$ から $1/T=R$ までの低下は $\Delta\epsilon^*$ であるが、 $k(H_2O)$ のは (24) により次の如くなる。

$$\Delta\epsilon^* + \Delta\epsilon^{H_2O} = (1-a)\Delta\epsilon^{l_2O} + \text{恒數} \quad (25)$$

吸着熱が増大すれば、 h 及び l 點は變らないから $k(H)$ は (24) によりを軸として上へ、 $k(H_2O)$ は l を軸として下へ回轉する。即ち吸着の起つていない様な高温に於ては吸着熱が大きく、従つて (17) によりよく吸着する觸媒程反應速度が大きくなるが吸着が實際起つて居る様な低温域では吸着熱の大きい觸媒程却つて反應速度が小さくなる。

§7 擴散速度

§1, 1° の模型に於て擴散層の單位面積を通じ單位時間に濃度均一なる氣相から觸媒面へまたは其逆に移行する分子數を以て表わした擴散速度は氣體運動論により次の如く表わされる

$$z^{\delta} = -\frac{\lambda^{\delta}}{3} \frac{\partial N^{\delta}}{\partial Z} + N^{\delta} w, \quad \delta = CO, H_2O, CO_2, H_2 \quad (26)$$

ここに λ^{δ} は δ の平均自由行路と平均自乗速度との積、 Z は擴散層に垂直に氣相から觸媒面の方向に測つた長さ、 N^{δ} は δ の濃度、 $-\frac{\lambda^{\delta}}{3} \frac{\partial N^{\delta}}{\partial Z}$ は濃度降下の方に擴散する速度、 w 擴散によつて生ずべき全壓の不均一を均す様に擴散層中の氣體全體が乙の方向に移動する速度を夫表わす。全壓均一の條件は次の如く表わされる。

$$\frac{\partial N^{CO}}{\partial Z} + \frac{\partial N^{H_2O}}{\partial Z} + \frac{\partial N^{CO_2}}{\partial Z} + \frac{\partial N^{H_2}}{\partial Z} = 0 \quad (27)$$

また定常状態の條件は次の様に表わされる。

*) Polanyi & Evans; Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 875; **32** (1936), 1333; **34** (1938), 11; Nature **137** (1936), 530.

) Brönsted; Chem. Rev. **5 (1928), 231

Dawson; Trans. Chem. Soc. London **1928**, 2844.

Moelwyen, Hughes; Trans. Faraday Soc. **32** (1936), 1723.

$$z^{CO} = z^{H_2O} = -z^{CO_2} = -z^{H_2} \quad (28)$$

(26), (27) 及び (28) の 8 個の方程式から 7 個の量即ち特定 δ の z^δ 及び $\frac{\partial N^\delta}{\partial Z}$ 以外の z^δ 及び $\frac{\partial N^\delta}{\partial Z}$ 及び w を消去して次の関係を得る。

$$z^\delta = -\frac{\lambda^\delta/3}{1 \pm v^\delta} \frac{\partial N^\delta}{\partial Z} \quad (29..z)$$

ここに

$$v^\delta = \frac{\frac{1}{\lambda^{CO}} + \frac{1}{\lambda^{H_2O}} - \frac{1}{\lambda^{CO_2}} - \frac{1}{\lambda^{H_2}}}{\frac{1}{\lambda^{CO}} + \frac{1}{\lambda^{H_2O}} + \frac{1}{\lambda^{CO_2}} + \frac{1}{\lambda^{H_2}}} N^\delta \quad (29.v)$$

$\delta \equiv CO, H_2O$ のときには (-) 符號を, $\delta \equiv CO_2, H_2$ のときには (+) 符號を取る。

(29.z) により擴散恒數 D^δ は次の様に表わされる。

$$D^\delta = \frac{\lambda^\delta/3}{1 \pm v} \quad (30)$$

先ず (29.v) により, 組成による v^δ の變域を吟味する。原料ガスに於ける H_2O と CO との混合比を m とし, 擴散層全體に亘り恒定的な全濃度を N , CO_2 及び H_2 の濃度を N_y とすれば,

$$N^{CO} = \frac{N}{m+1} - N_y, \quad N^{H_2O} = \frac{mN}{m+1} - N_y, \quad N^{CO_2} = N^{H_2} = N_y \quad (31.CO) \quad (31.H_2O) \quad (31.CO_2)$$

(29.v) 及び (31) により v^δ は δ の各々について次の様に表わされる。

$$v^{CO} = [\lambda] \frac{\frac{1}{m+1} - y}{\frac{1}{\lambda^{CO}} + \frac{m}{\lambda^{H_2O}} - y [\lambda]} \quad (32.CO)$$

$$v^{H_2O} = [\lambda] \frac{\frac{m}{m+1} - y}{\frac{1}{\lambda^{CO}} + \frac{m}{\lambda^{H_2O}} - y [\lambda]} \quad (32.H_2O)$$

$$U^{CO_2} = U^{H_2} = [\lambda] \frac{y}{\frac{1}{\lambda^{CO}} + \frac{m}{\lambda^{H_2O}} - y [\lambda]} \quad (32.CO_2)$$

ここに

$$[\lambda] = \frac{1}{\lambda^{CO}} + \frac{1}{\lambda^{H_2O}} - \frac{1}{\lambda^{CO_2}} - \frac{1}{\lambda^{H_2}} \quad (32.\lambda)$$

v^δ は (32) により何れも y と共に單調に増加若しくは減少する。其最大變域を定めるために λ^δ の相對値を次の様に推測する。平均速度は勿論分子量 M^δ の平方根に反比例する。平均自由行路を各分子の平均半径 \bar{r} と其分子の半径 r^δ との和の平方に反比例するとすれば λ^δ は次の様に表わされる。

$$\frac{1}{\lambda^\delta} = g \sqrt{M^\delta (\bar{r} + r^\delta)^2} \quad (33)$$

水性ガス反應の理論

ことに g は比例恒數である。 r^δ として採つた氣體運動論的半径、並び (33) により $1/\lambda^\delta$ の相對値を與える $\sqrt{M^\delta (\bar{r} + r^\delta)^2}$ の値を第 1 表に示す。

第 1 表

$$1/\lambda^\delta \text{ の相對値, } \frac{1}{g\lambda^\delta} = \sqrt{M^\delta (\bar{r} + r^\delta)^2}$$

量	δ	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
r^δ	Å	1.6	1.35	1.65	1.2
$\frac{1}{g\lambda^\delta} = \sqrt{M^\delta (\bar{r} + r^\delta)^2}$		49	33	64	10

但し \bar{r} をこれ等 r^δ の平均値 1.45 Å として計算した。第 1 表の値及び (32. λ) により、

$$[\lambda] = 8 g \quad (34)$$

CO₂ または H₂ のモル数は原料ガス中の CO 及び H₂O のモル数の小さい方よりは大きくなれないから、其最小値は 0、最大値は $\frac{1}{m+1}$ と $\frac{m}{m+1}$ のうち小さい方の値である。反應が可逆的であるときにはより更に小さくなる。 $m = 1, 2, 3, 4$ として (32), (33), (34), 及び第 1 表の値によつて算出せられた v^δ の最大及び最小値を第 2 表に示す。

第 2 表

v^δ の最大及び最小値

v^δ	v^{CO}		v^{H_2O}		$v^{CO_2} = v^{H_2}$	
	最 小	最 大	最 小	最 大	最 小	最 大
1	0	0.05	0	0.05	0	0.05
2	0	0.02	0.02	0.05	0	0.02
3	0	0.01	0.03	0.04	0	0.02
4	0	0.01	0.03	0.04	0	0.01

第 2 表によれば (29z) の右邊分母は氣相の組成の變化により高々 5% 變化するに過ぎない。反應が可逆的であつて x が $\frac{1}{m+1}$ まで行かないときにはこの變化は更に小さくなる。この位の偏差を無視し v^δ を 1 に對して省略して z^δ を次の如く表わす。

$$z^\delta = - \frac{\lambda^\delta}{3} \frac{\partial N^\delta}{\partial Z} \quad (35. N)$$

後の便宜のため $P^\delta = kTN^\delta$ なる關係により上式を次の如く書直し、

$$z^\delta = - \frac{\lambda}{3kT} \frac{\partial P^\delta}{\partial Z} \quad (35. p)$$

(35. p) により單位時間に單位面積を通過して擴散する δ の數と δ の分壓の負勾配 $-\frac{\partial P^\delta}{\partial Z}$ との比例恒數として擴散恒數 D^δ を次の如く定義する。

觸 媒

$$D^{\delta} = \frac{\lambda_{\delta}}{3kT} \quad (35.D)$$

§ 8 觸媒面の反應が平衡に在るときの定常反應速度

前節の結果により標題の反應速度を求める。觸媒面の反應が實際に平衡に在つて全反應が定常的に起つてゐるときの反應速度 U_s は次の様に表わされる。

$$\begin{aligned} U_s &= \frac{SD^{CO}}{A} (P^{CO} - P_C^{CO}) = \frac{SD^{H_2O}}{A} (P^{H_2O} - P_C^{H_2O}) = \frac{SD^{CO_2}}{A} (P_C^{CO_2} - P^{CO}) \\ &= \frac{SD^{H_2}}{A} (P_C^{H_2} - P^{H_2}) \end{aligned} \quad (36.U)$$

ここに S は擴散層の面積、 A は其厚さであつて觸媒面に於ける各 δ の分壓 P_C^{δ} 等は前提によつて次の關係を満足する。

$$K = \frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}} \quad (36.K)$$

ここに K は平衡恒數である。

(36.U) により P_C^{δ} を U_s で表わし、(36.K) に代入すれば次式を得る。

$$(a - U_s)(b - U_s) = K(C + U_s)(d + U_s) \quad (37.U)$$

$$\text{ここに } a = \frac{SD^{CO}}{A} P^{CO}, \quad b = \frac{SD^{H_2O}}{A} P^{H_2O}, \quad c = \frac{SD^{CO_2}}{A} P^{CO_2}, \quad d = \frac{SD^{H_2}}{A} P^{H_2}$$

(37.a) (37.b) (37.c) (37.d)

$$\kappa = \frac{1}{K} \frac{D^{CO} D^{H_2O}}{D^{CO_2} D^{H_2}} \quad (37.K)$$

U_s に関する2次方程式(37.U)を解いて次式を得る。

$$U_s = \frac{a+b+\kappa c+\kappa d - \sqrt{(a+b+\kappa c+\kappa d)^2 - 4(ab-\kappa cd)(1-\kappa)}}{2(1-\kappa)} \quad (38)$$

根號の符號は(38)の様になければならない。何となれば正號を採つたとすれば $K > 1$ なる場合(38)右邊分子は正になるが分母は負になり、従つて U_s は負になつて無意味になる： $K = 1$ ならば(37.U)により U_s^2 係數は零になり。

$$U_s = \frac{ab - cd}{a+b+c+d}$$

なる有限確定値になるが正號を取れば U_s は一般に無限大になる： $K > 1$ なる場合 P_C^{CO} 及び $P_C^{H_2O}$ が物理的意味のある正值を取るためには(36.U)(37.a), 及び(37.b)により U_s は a 及び b の何れよりも、従つて夫等の平均よりも小さくならなくてはならぬが、 $\frac{a+b}{2} - U_s$ は若し(38)の根號が正であるとすれば次に示す如く負値を持たねばならぬからである。

$$\frac{a+b}{2} - \frac{a+b+\kappa c+\kappa d + \sqrt{(a+b+\kappa c+\kappa d)^2 - 4(ab-\kappa cd)(1-\kappa)}}{2(1-\kappa)}$$

水性ガス反応の理論

$$= \frac{-\kappa(a+b+c+d) - \sqrt{(a+b+\kappa c+\kappa d)^2 - 4(ab-\kappa cd)(1-\kappa)}}{2(1-\kappa)}$$

従つて(38)に於ける如く根號は正でなければならぬ。(38)右邊の分母に $a+b+\kappa c+\kappa d + \sqrt{(a+b+\kappa c+\kappa d)^2 - 4(ab-\kappa cd)(1-\kappa)}$ を乗じ(37)を考慮すれば次式が得られる。

$$U_S = F(P^{CO} P^{H_2O} - P^{O_2} P^{H_2}/K) \quad (39.U)$$

$$こゝに \quad F = 2c \{ a+b+\kappa c+\kappa d + \sqrt{(a+b+\kappa c+\kappa d)^2 - 4(ab-\kappa cd)(1-\kappa)} \}^{-1} \quad (39.F)$$

$$C = \left(\frac{S}{A} \right)^2 D^{CO} D^{H_2O} \quad (39.C)$$

即ち U_S は(22.U)の U_R と共通な因子と $P^{CO} P^{H_2O} - P^{O_2} P^{H_2}/K$ と F との積として表わされる。後のために以下 F の濃度及び温度による變化を吟味する。

§9 F の 濃 度 變 化

D^{CO} 及び D^{H_2O} は §7 に吟味したように濃度によつて殆んど變化しない。温度による變化も甚だ小さいから(39.C)の c は恒定とすることが出来る。そうすれば F の變化は { } の因子に因る。先ず濃度による變化を吟味する。

反應ガスは CO 及び H_2O のみを含み(1)の反應のみによつて CO_2 と H_2 が出來て來るとしたから觸媒層に入る直前並びに平衡に達したときの F の値 F_0 並びに F_∞ は夫々次の様に表わされる。

$$F_0 = \frac{2C}{a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}} \quad (40.I)$$

$$F_\infty = \frac{2C}{a_\infty + b_\infty + \kappa c_\infty + \kappa d_\infty} \quad (40.E)$$

(39.F) からこの F_∞ の表式が得られるのは平衡に於ては(37)により次の關係が成り立ち従つて平方根内第2項が消失するからである。

$$a_\infty b_\infty = \kappa c_\infty d_\infty \quad (41)$$

(40)により

$$\frac{F_\infty}{F_0} = \frac{a_\infty + b_\infty + \kappa c_\infty + \kappa d_\infty}{2(a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0})} \quad (42)$$

原料ガス中の CO 及び H_2O の分壓夫々 P_0^{CO} 及び $P_0^{H_2O}$ とし CO_2 及び H_2 の分壓を x とすれば(1)及び(37)により次の關係がある。

$$a = \frac{SD^{CO}}{A} (P_0^{CO} - x), \quad b = \frac{SD^{H_2O}}{A} (P_0^{H_2O} - x), \quad (43.a)(43.b)$$

$$c = \frac{SD^{CO_2}}{A} x, \quad d = \frac{SD^{H_2}}{A} x \quad (43.c)(43.d)$$

a_∞ 等は次の平衡關係を満足する x の値 x_∞ と上式によつて定る夫々の値である。

$$K = \frac{x_{\infty}^2}{(P_0^{CO} - x_{\infty})(P_0^{H_2O} - x_{\infty})} \quad (44)$$

(39. F) 及び (43) により F は一定温度に於て x のみの函数である。而も x の變域 $0 < x < x_{\infty}$ に於て F が單調に變化する事は實算によつて示される。従つて F_{∞}/F_0 は F の變化の最大の中を表わす。その大きさは (42), (43) 及び (44) によつて推論せられるように $P_0^{H_2O}/P_0^{CO}$ と K の値によつて定る。然るに K は温度のみの函数であるから F_{∞}/F_0 は温度と $P_0^{H_2O}/P_0^{CO}$ とのみの函数である。第 1 表及び (35. D) によつて定る D^{δ} の相對値, 及び Lewis 及び Landall*) による K の値から算出された F_{∞}/F_0 の値を第 3 表に示す。

第 3 表 F_{∞}/F_0 の値

$T^{\circ}K$	$1/K$	$P_0^{H_2O}/P_0^{CO}$			
		1	2	3	4
500	0.00723	7.2	1.96	1.49	1.33
600	0.0353	3.3	1.82	1.45	1.31
700	0.107	2.0	1.58	1.36	1.26
800	0.240	1.5	1.34	1.24	1.18
1000	0.709	0.99	1.00	1.01	1.01
1200	1.39	0.80	0.83	0.86	0.88
1400	2.16	0.71	0.73	0.77	0.80
1600	2.95	0.65	0.68	0.71	0.74
1800	3.70	0.62	0.64	0.67	0.70

第 3 表によれば F_{∞}/F_0 は殆んどすべての場合 1 の程度であつて且つ $1/K$ が増せば即ち温度が高くなると單調に減少して $\left(\sqrt{\frac{D^{CO_2}}{D^{H_2}}} + \sqrt{\frac{D^{H_2}}{D^{CO}}}\right)^{-1} = 0.34$ なる極限值に近付くことは實算によつて示される。従つて F は大きさの程度に關する限り殆んど變らないとし、その大きさの温度變化を次節に述べるように F_0 ので概觀することが出来る。

§ 10 F_0 の 温度 變化

第 3 表及び (37. K) によつて明らかなるようにこの反應に於ては低温に於ては $\kappa \ll 1$, 高温に於ては $\kappa \gg 1$ である。夫々の場合 F_0 は (40. I) により次の極限值を持つ。

なるに應じ夫々低温; $a_0 \leq b_0$ ならば夫々 $F_0(L) = c/a_0, c/b_0$ (45. $L.a$) (45. $L.b$)

高温; $F_0(H) = \frac{c}{\sqrt{\kappa a_0 b_0}}$ (45. H)

今 $P^{CO_2} = P^{H_2} = 0$ に於ける U_s の値を $U_{s,0}$ とし、それの (45. L) または (45. H) が成立つ温度域に於ける値を $U_s(L)_0$ 及び $U_s(H)_0$ とすれば、夫等の値は、先ず $F_0(L)$ 及び $F_0(H)$ を (39. C) 及び (37) により次の如く表わし、

*) "Thermodynamics", 1923

水性ガス反應の理論

$$F_0(L) = \begin{cases} -\frac{S}{A} \frac{D^{H_2O}}{P^{CO}}, & a_0 > b_0 \\ \frac{S}{A} \frac{D^{CO}}{P^{H_2O}}, & a_0 < b_0 \end{cases}$$

$$F_0(H) = \frac{S}{A} \sqrt{\frac{KD^{CO_2} D^{H_2}}{P^{CO} P^{H_2O}}}$$

夫々を(39.U)の右邊括弧内の第2項を省略し得られる U_S の表式, $U_S = F P^{CO} P^{H_2O}$ の F に代入して次の様に表わされる。

$$U_S(L)_0 = \begin{cases} \frac{S}{A} D^{H_2O} P^{H_2O}, & a_0 > b_0 \\ \frac{S}{A} D^{CO} P^{CO}, & a_0 < b_0 \end{cases} \quad (46.L.a)$$

$$(46.L.b)$$

$$U_S(H)_0 = \frac{S}{A} \sqrt{KD^{CO_2} D^{H_2} P^{CO} P^{H_2O}} \quad (46.H)$$

次に一般の溫度域に於ける F_0 , $F_0(L)$ 及び $F_0(H)$ の大小關係について次の諸項を證明することが出来る。

$$(A) \quad F_0 < F(L), \quad F_0 < F_0(H)^*$$

*) 先ず $F_0 < F_0(H)$ なることを證明する。
 $a_0 > b_0$ なるとき

$$\frac{F_0(L) - F_0}{C} = \frac{1}{a_0} - \frac{2}{a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}}$$

$$= \frac{b_0 - a_0 + \sqrt{(b_0 - a_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}}{a_0 \{a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}\}}$$

分母は明らかに正である。分子の $b_0 - a_0$ は負であるが $4\kappa a_0 b_0$ は正であるから平方根の絶対値は $b_0 - a_0$ のより大きい。而も根號は正であるから分子も正である。従つて $F_0(L) > F_0$ $a_0 < b_0$ または $a_0 = b_0$ なる時にもこの關係が成立つことは同様に證明される。

次に $F_0 < F_0(H)$ なる事を證明する。

$$\frac{F_0(H) - F_0}{C} = \frac{1}{\sqrt{\kappa a_0 b_0}} - \frac{2}{a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}}$$

$$= \frac{\sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0} + a_0 + b_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0}}{\sqrt{\kappa a_0 b_0} \{a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}\}}$$

$$= \frac{\sqrt{(a_0 - b_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0})^2 + 4\sqrt{\kappa a_0 b_0}(a_0 - b_0)} + a_0 - b_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0} + 2b_0}{\sqrt{\kappa a_0 b_0} (a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0})} \quad (i)$$

$$\text{或は} \quad = \frac{\sqrt{(b_0 - a_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0})^2 + 4\sqrt{\kappa a_0 b_0}(b_0 - a_0)} + b_0 - a_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0} + 2a_0}{\sqrt{\kappa a_0 b_0} (a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0})} \quad (ii)$$

(i)でも(ii)でも分母は正である。 $a_0 > b_0$ なる場合には(i)の分子の第一項は $a_0 - b_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0}$ の絶対値よりも大きく、 $a_0 < b_0$ なる場合には(ii)分子の第1項が $b_0 - a_0 - 2\sqrt{\kappa a_0 b_0}$ の絶対値よりも大きい。 b_0 及び a_0 は正であるから何れの場合にも分子は正である。

$a_0 = b_0$ の場合には $\frac{F_0(H) - F_0}{C} = \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \left(\frac{1}{a_0} - \frac{1}{a_0 + \sqrt{\kappa a_0}} \right) = \frac{1}{a_0(1 + \sqrt{\kappa})}$ となりこれもまた明らかに正である。

觸 媒

(B) $F_0(L)$ と F_0 との相対差 $\frac{F_0(L)-F_0}{F_0(L)}$ は k が小さくなる程, $\frac{F_0(H)-F_0}{F_0(H)}$ は κ が大きくなる程夫々小さくなる。^{*} (B) により $F_0(L)$ 及び $F_0(H)$ のうちの小さい方と F_0 との相対差, $\Delta = \frac{F_0(L)-F_0}{F_0}$ 又は $\frac{F_0(H)-F_0}{F_0}$ は $F_0(L)$ と $F_0(H)$ との交点 $F_0(L)=F_0(H)$ で最大であつてそれより κ が大きくなつても小さくなつても即ち交点に於ける温度より高い方でも低い方でも小さくなる。

交点に於ける K の値 K_1 その値に相當する絶対温度 $T^\circ K$ 及び相対差 Δ を第4表に示す。第1列 P_0^{H2O}/P_0^{CO} には實用的に重要な 1, 2, 3, 4 の値を採つた。 b_0/a_0 は (37) 及び (35.D) から導かれる次式, $b_0/a_0 = \frac{\lambda^{H2O} P_0^{H2O}}{\lambda^{CO} P_0^{CO}}$ に第1表の値を入れて得られる値である。この實算値は明らかに $b_0 < a_0$ なる事を示すから (45.L) により

$$F_0(L) = \frac{C}{b_0} \quad (47)$$

でなければならない。第3列 K_1 は (45.L) と (45.H) とを等置し a_0, b_0 及び K を (37) 及び (35.D) で書き替え, λ^{CO} 等に第1表の値を入れて得られる K の値である。

第 4 表
 $F_0(L)$ と $F_0(H)$ と の 交 点

P_0^{H2O}/P_0^{CO}	1	2	3	4
$b_0/a_0 = \frac{\lambda^{H2O} P_0^{H2O}}{\lambda^{CO} P_0^{CO}}$	1.48	2.96	4.44	5.92
K_1	0.261	0.131	0.087	0.065
$T^\circ K$	1294	1744	2243	2720
Δ_1	0.347	0.296	0.281	0.274

第4列の $T^\circ K$ は Lewis 及び Landall の次式,

$$\log K = \frac{201.9}{T} - 0.911 \log_{10} T + 0.000973T - 0.000000149T^2 - 0.0331$$

によつて算出された T の値である。 Δ_1 は (40.I) 及び (47) により得られる次式,

$$\Delta_1 = \left\{ \frac{F_0(L) - F_0}{F_0(L)} \right\}_{K=K_1} = 1 - \left\{ \frac{2a_0}{a_0 + b_0 + \sqrt{(a_0 - b_0)^2 + 4\kappa a_0 b_0}} \right\}_{K=K_1}$$

の a_0, b_0 及び k を (37) 及び (35.D) より代入して Δ_1 を D^{CO}, D^{H2O} 及び D^{H2O}/D^{CO} で書表わし D^{CO} 及び D^{H2O} に第1表の値を入れて算出されたものである。

^{*} この事は $F_0(L), F_0(H)$ 及び F_0 を (45.L) 及び (40.I) より夫々の相対差の表式に代入し, κ で之を微分して容易に證明される。

第4表によれば相對差の最も大きい場合でも $F_0(L)$ 又は $F_0(H)$ と F_0 とは大きさの程度に於て變りはない。従つてその程度の誤差を問題にしないならば $F_0(L)$ と $F_0(H)$ の小さい方を近似値として採ることが出来る。

$F_0(H)$ は κ 従つて(45.H)により $1/K$ が小さくなれば單調に増加し、 $F_0(L)$ は(45.L)によつて恒定であるから、交點に於けるよりも $1/K$ の小さい低温域では $F_0(L) < F_0(H)$ でなければならぬ、即ちその領域では $F_0(L)$ がよりよい近似値である。

然るに第3表によればその領域は少くとも $1300^\circ K$ まで延びている。夫以上の溫度は實用上問題にならぬから恒定値 $F_0(L)$ のみを近似値とすればよい。従つて U_s は(39)及び第3表の結果によつて導入した近似とにより次の如く表わされる。

$$U_s = F_0(L)(p^{CO} p^{H_2O} - p^{CO_2} p^{H_2} / K) \quad (48.U)$$

ここに

$$F_0(L) = \frac{S}{A} = \frac{D^{CO}}{p_0^{H_2O}} \quad (48.F)$$

§ 11 定常反應速度

行きの擴散，觸媒面の反應及び歸りの擴散から成る全操作が定常状態に在る場合には次の關係が無ければならない。

$$\begin{aligned} U_D &= F \left(P^{CO} P^{H_2O} - P^{CO_2} P^{H_2} \frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}} \right) = k (P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K) \\ &= \frac{SD^{CO}}{A} (P^{CO} - P_C^{CO}) = \frac{SD^{H_2O}}{A} (P^{H_2O} - P_C^{H_2O}) = \frac{SD^{H_2O}}{A} (P_C^{CO_2} - P^{CO_2}) = \frac{SD^{H_2}}{A} (P_C^{H_2} - P^{H_2}) \quad (49) \end{aligned}$$

こゝに U_D は定常反應速度、第2邊は(39.U)の U_s と同様に表わされた擴散速度である。但しこの場合には觸媒面の反應は必ずしも平衡にないから(39.U)の様な様に $\frac{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}{P_C^{CO} P_C^{H_2O}}$ を(36.K)によつて K と置くことは出来ない。第3邊は(20.U)によつて表わした觸媒面の反應速度である。第4邊以下は(36.U)と同様に個々の成分の擴散速度が定常反應速度 U_D に等しいことを表わすものである。第4邊以下の各邊によつて P_C^{CO} 等を U_D で表わしこれを第2及び第3邊に代入すれば次式を得る。

$$U_D = F II = k III \quad (50.U)$$

ここに

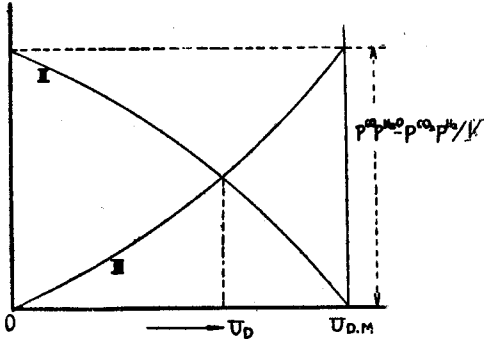
$$II = P^{CO} P^{H_2O} - P^{CO_2} P^{H_2} \frac{(P^{CO} - \frac{A}{SD^{CO}} U_D)(P^{H_2O} - \frac{A}{SD^{H_2O}} U_D)}{(P^{CO_2} + \frac{A}{SD^{CO_2}} U_D)(P^{H_2} - \frac{A}{SD^{H_2}} U_D)} \quad (50.II)$$

$$III = (P^{CO} - \frac{A}{SD^{CO}} U_D)(P^{H_2O} - \frac{A}{SD^{H_2O}} U_D) - (P^{CO_2} + \frac{A}{SD^{CO_2}} U_D)(P^{H_2} + \frac{A}{SD^{H_2}} U_D) / K \quad (50.III)$$

(50.II)の示す如く II は $U_D = 0$ なるときの最小値 O から U_D の増加と共に單調に $P^{CO} P^{H_2O} - P^{CO_2} P^{H_2} / K$ まで増加する。其第2項の因子

$$\frac{(P_{CO} - \frac{D}{SD_{CO}} U_D)(P_{H_2O} - \frac{D}{SD_{H_2O}} U_D)}{(P_{CO_2} + \frac{D}{SD_{CO_2}} U_D)(P_{H_2} + \frac{D}{SD_{H_2}} U_D)} = \frac{P_C^{CO} P_C^{H_2O}}{P_C^{CO_2} P_C^{H_2}}$$

は U_D の増加と共に減少するが觸媒面の反應が平衡に達したときの値 $1/K$ より減少し得ないからである。



第 4 圖

III は反對に $U_D = 0$ なるときの最大値 $P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K$ から單調に減少し觸媒面の反應が平衡に達したときの値 $U_D = U_{D,M}$ に於ける最小値零に至る。この關係は定性的に第 4 圖で與えられる。

(50) により F/k が小さくなる程 II/III は大きくなる。従つて第 4 圖により II はその最大値 $P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K$ に近付く、従つて $U_D = F/II$ の II の代りにその最大値を入れて得られる (39. U) の $U_S = F (P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K)$ は U_D の上限であつて其値は

F/k が小さくなればいくらかでも眞値に近付く。上限が眞値に近付いた極限に於ては $III = 0$ となり、従つて (50. III) 及び (49) により $P_C^{CO} P_C^{H_2O} = P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K$ 即ち觸媒面の反應は平衡になればならぬ。

反對に F/K が大きくなる程 $U_D = k/III$ の III の代りに $P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K$ を入れて得られる (22. U) の U_R は U_D の上限であつて其値は F/k が大きくなればいくらかでも眞値に近付くこと、その極限に於ては $II = 0$ 従つて $P_C^{CO} = P_C^{CO}$, $P_C^{H_2O} = P_C^{H_2O}$, $P_C^{CO_2} = P_C^{CO_2}$, $P_C^{H_2} = P_C^{H_2}$ 即ち擴散が平衡に達することを同様に論證し得る。

以上から更に F と k のうちの小さい方と $P_C^{CO} P_C^{H_2O} - P_C^{CO_2} P_C^{H_2} / K$ との積と U_D との差は II と III との交點に於て最大であつて何れか一方が他よりも大きくなる程小さくなることを容易に論證し得る。併し其差が最大のときでも第 4 圖に見られるように大きさの程度に於て變りはない。最大この程度の誤差を容認してこの上限を近似値として採ることにすれば、その溫度變化は § 8 により $F_0(L)$ に相當する水平線を第 3 圖に引き、各溫度に於て $F_0(L)$, $k(H_2O)$ 及び $k(H)$ のうちの最低者採ることによつて定められる。

こうして得られる圖から直ちに云える様に、溫度を上げて行つて定常反應速度が溫度に無關係に恒定になつたら、 $F_0(L)$ が最低となり従つて擴散が律速的になつてゐる事が可能である。偶々 $\Delta \varepsilon^*$ が零であり従つて $k(H)$ が水平な事も在り得るから必然的にそうであるとは云へない。然し $k(H)$ は (23. H) の示す如く $P_C^{H_2O}$ に無關係であるが $F_0(L)$ は (48. F) により $P_C^{H_2O}$ に反比例する。また擴散が律速的であつたら H_2S その他の毒物によつて定常反應速度は變らないが、觸媒面の反應が律速的であつて $\Delta \varepsilon^* \approx 0$ であるならば變るからその何れかは實驗的に判定される。

§ 12 定常反應速度の實驗的決定

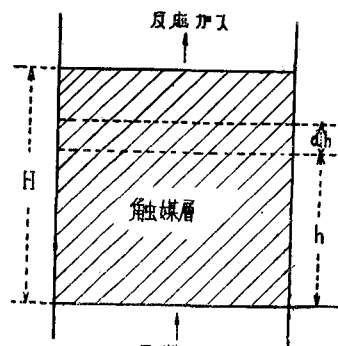
水性ガス反応の理論

前諸節の理論により定常反応速度を実験的に測定すれば反応機構を検証し得る。併し實用反應の機構決定を目的とするならば、これを検証する實測もその条件下のものであることが望ましい。そのために次の諸前提の下に觸媒層を通過して來た生成ガスの分析結果から定常反應速度 U_D を決定する方法を述べる。

(i) 觸媒層の各断面の温度は流速に無關係に夫々一定であり全壓 P は全觸媒層に亘り一樣且つ恒定である。

(ii) 觸媒層を第5圖の様に表わせば各水平断面に於けるガスの組成は均一である。

前諸節によれば一定水平断面に於ける U_D は (ii) により均一な其處の組成によつて定る。然るに原料ガスが CO と H_2O のみより成り反應(1)のみが起るとした事により $P^{CO} = P_0^{CO} - P^{H_2}$, $P^{H_2O} = P_0^{H_2O} - P^{H_2}$, $P^{CO_2} = P^{H_2}$ 従つて U_D は P^{H_2} のみの函數である。



第 5 圖

今高さなる水平断面を通過する氣體中の水素分壓を $P_h^{H_2}$, 各断面を通じ恒定な通過氣體の單位壓に於ける容積を V とすれば*, 單位時間にそこを通過する水素の全壓 P に於ける容積は $V \frac{P_h^{H_2}}{P}$ であり, $h + dh$ の水平断面を通過するのは $V \frac{P_h^{H_2} + dP_h^{H_2}}{P}$ である。従つて dh なる區間で單位時間に出來る水素の容積 $\frac{U_D A dh}{PN}$ は $\frac{P_h^{H_2} + dP_h^{H_2}}{P} V - \frac{P_h^{H_2}}{P} V = \frac{dP_h^{H_2}}{P} V$ に等しくなければならぬ。即ち,

$$dP^{H_2} V = \frac{U_D}{N} A dh \quad (51)$$

ここに A は觸媒層の斷面積, N は反應温度及び單位壓に於て單位容積に含まれる分子の數であつて(51)を $h = 0$ から $h = H$ まで積分して次式を得る。

$$\int_0^{P_H^{H_2}} \frac{dP_h^{H_2}}{U_D} = \frac{1}{N} \frac{AH}{V}$$

但し H は觸媒層の上端の高さ, $P_H^{H_2}$ は $h = H$ に於ける水素の分壓である。

然るに AH は觸媒層の全容積であるから V/AH は空間速度 S_V である。即ち

$$\int_0^{P_H^{H_2}} \frac{dP_h^{H_2}}{U_D} = \frac{1}{NS_V} \quad (52)$$

(52)の左邊は $P_H^{H_2}$ のみ右邊は S_V のみの函數である。従つて兩邊を微分すれば次の關係が得られる。

*) II) により分子數の増減はない。従つて (i) により通過氣體の容積は何處の断面でも同じでなければならぬ。

$$\frac{dP_H^{H_2}}{U_D} = \frac{1}{N} d \left(\frac{1}{S_V} \right)$$

或は

$$U_D = N \frac{d P_H^{H_2}}{d(1/S_V)}$$

然るに U_D は $P_H^{H_2}$ のみの函数であるからその $P_H^{H_2}$ が會々 $P_H^{H_2}$ であろうとなかろうと函数型に變りはない。従つて(53)によつて與えられる $U_D = U_D(P_H^{H_2})$ を其まゝ $U_D(P_H^{H_2})$ としこれを理論的結論と比較することが出来る