



Title	アムモニア合成反応の化学量数決定
Author(s)	榎本, 三郎; ENOMOTO, Saburo
Description	学位論文 Doctoral Theses
Citation	觸媒, 14, 87-114
Issue Date	1957-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22518
Type	departmental bulletin paper
File Information	14_P87-114.pdf



アムモニア合成反応の化学量数決定^{*)}

榎本三郎

(宇都宮大学学芸学部)

(昭和31年12月受理)

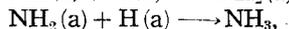
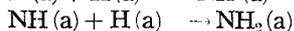
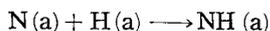
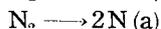
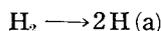
Determination of Stoichiometric Number of Ammonia Synthesis Reaction

Saburo ENOMOTO

Abstract

The stoichiometric number of the rate-determining step of catalysed ammonia synthesis, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ in the presence of doubly promoted commercial synthesis catalyst at 430° or 450°C and 400 mmHg or 29.5 atm. pressure was determined by measuring the reaction rate in the neighbourhood of equilibrium as well as its forward rate by means of N^{15} on the basis of the general theory of the stoichiometric number.

The stoichiometric number of the rate-determining step was found to be 2 at the two different pressures, i. e., the rate determining step occurs twice for every act of the overall reaction mentioned above. It was concluded from the results that the rate-determining step was one of last three steps of the sequence,



provided that the reaction followed the sequence at all.

内 容

緒 言	88
第 一 部 常圧附近に於ける実験 ¹⁾	89
1. 化学量数決定の表式	89
2. 試 料	91
3. 実験装置	91
4. 触媒の還元	93
5. 静止法による r_1 決定	93
6. 循環法による r_1 決定	94
7. 重窒素交換による Z 決定	94
8. 結 果	95

^{*)} 本研究は主として北大触媒研究所, 北大工学部の施設を利用してなされた。

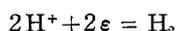
1) Enomoto and Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido University 2, 87 (1953).

9. 考 察	99
第 二 部 29.5 気圧に於ける実験 ²⁾	101
1. 化学量数決定の表式	101
2. 試 料	102
3. 実 験 装 置	103
4. 触媒の還元	104
5. r_1 決定の実験操作	104
6. ガスの洩れに対する補正	108
7. 重窒素交換による r_1 決定	111
8. 律速段階の化学量数	113

緒 言

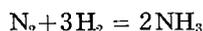
化学量数の概念は初め堀内³⁾に依つて導入された後、理論並びに実験的研究により現在の一般的理論⁴⁾に発展した。

化学量数とは或る化学方程式で書き表わされる反応が1回起る毎に、即ち化学方程式の左辺の反応体が右辺の生成体に変化するたびに、これを構成する一連の素反応の各々が起る回数をいう。律速段階の素反応の化学量数 $\nu(r)$ は適当な実測値より実験的に決定する事が出来る。先に堀内及び生島⁵⁾は水素電極反応



の化学量数 $\nu(r)$ を実験的に決定し、この反応の機作を明かにした。此処で著者は化学工業の内でも特に重要なアムモニア合成反応を取り上げ、この反応の機作を明かにする目的で律速段階の化学量数 $\nu(r)$ を決定しようとした。

今アムモニア合成反応を次の化学方程式で表わし



この反応が次の一連の素反応の総括結果であると仮定して置こう。



ここに (2. i) 及び (2. ii) は窒素分子又は水素分子が解離して触媒表面原子と化学結合を起し2個の吸着窒素原子 $\text{N}(\text{a})$ 及び2個の吸着水素原子 (a) となる素反応を、(2. iii) は先ずこの $\text{N}(\text{a})$ が $\text{H}(\text{a})$ 1個と結合して吸着イミノ基 $\text{NH}(\text{a})$ を、 $\text{NH}(\text{a})$ は $\text{H}(\text{a})$ 1個と結合して吸着アミノ基 $\text{NH}_2(\text{a})$ を、 $\text{NH}_2(\text{a})$ は $\text{H}(\text{a})$ 1個と結合してアムモニア NH_3 を完成する3つの素反応を夫々示す。

2) Enomoto, Horiuti and Kobayashi, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido University 3, 185 (1955).

3) Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido University 1, 8 (1948).

4) Horiuti, Proc. Japan Acad. 29, 160 (1953).

5) Horiuti and Ikusima, Proc. Imp. Acad. Tokyo 15, 39 (1939).

それならば(1)の反応が1回完結するたびに(2. i), (2. ii)及び(2. iii)が夫々1回, 3回, 2回ずつ起らなければならない。この回数1, 3及び2が各素反応の化学量数である。この内律速段階の化学量数 $\nu(r)$ は次のようにして実測値から求められる。今(1)の反応が定常的に進行している時定常反応速度 V_s は次式によつて表わされる。

$$V_s = \bar{\nu} - \bar{\nu}'$$

ここに $\bar{\nu}$ は(1)の左辺の反応体 N_2+3H_2 が右辺の生成体 $2NH_3$ に単位時間に移る量即ち一方向きの速度を, $\bar{\nu}'$ はこれの逆向きの速度を夫々示す。上式の右辺は反応速度の一般理論³⁾に従つて(1)の右辺と左辺の化学ポテンシアルの差 $\Delta\mu$ と $\nu(r)$ を使つて次式の如く変形される。

$$V_s = \bar{\nu} \left(1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{\nu(r)RT}} \right) \quad (3)$$

上式に於いて R は気体恒数を, T は絶対温度を夫々示す。(3)を基本式として $\nu(r)$ を決定するには特に次の事に留意せねばならない。もともと化学方程式の係数は只包含される物質の割合だけを規定しているのみであつてそれ等の絶対値は定まつていない。従つて(3)を用いる場合には混乱を避ける意味で最初に化学方程式*)を定めて置く必要がある。然し何れの場合に於いても $V_s/\bar{\nu}$ 及び $\Delta\mu/\nu(r)$ は一定であるから(3)の本質には変りがない。

著者は(3)に従つて(1)のアムモニア合成反応の $\nu(r)$ を先ず常圧附近で、実用触媒を使い工業的に採用されている温度で決定した¹⁾。この結果を本論文第一部に報告する。なおその後堀内、豊島等は常圧に於いてアムモニア分解反応⁶⁾を実測し速度解析によつて $N(a)+H(a) \rightarrow NH(a)$ を律速段階とした。著者の結果はこの機作決定を満足するものである。然しこれだけの結論を数百気圧の下で操作されている実装置のアムモニア合成に適用することは確実でない。何故なら圧力が違えば機作が大きく変り得るからである。然し実装置と同じ数百気圧の高圧下で操作することは技術的に困難である。そのため著者は圧力を29.5気圧に選び第一部でこれから述べる方法に従つて $\nu(r)$ を決定し、実装置に於けるアムモニア合成反応の機作を知る手掛りとした。この結果を本論文第二部に報告する。

第一部 常圧附近に於ける実験

1. 化学量数決定の表式

(3)の基本式に含まれる $\Delta\mu$ は(1)の化学方程式により、各成分気体の化学ポテンシアルを使つて次の様に書き表わされる。

$$\Delta\mu = 2\mu^{NH_3} - (\mu^{N_2} + 3\mu^{H_2})$$

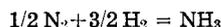
平衡に於いては $\Delta\mu=0$ であるからアムモニア等の成分気体の化学ポテンシアルを

$$\mu^{NH_3} = RT \log x + \text{const}$$

等と書けば次式を得る。

$$\Delta\mu = 2RT \log x_e - RT \log (P^{N_2}/P_e^{N_2}) (P^{H_2}/P_e^{H_2})^3 \quad (4)$$

*) 若しアムモニア合成反応が(1)の代りに



で書き表わされるならば(2. i), (2. ii)及び(2. iii)の化学量数は夫々1/2, 3/2及び1となる。

6) 堀内・豊島, 未発表。

ここに x, P^{N_2} 及び P^{H_2} は夫々アムモニア、窒素及び水素の分圧を表わし、添字 e は平衡に於ける定まつた値を示す。全圧を 400 mm Hg, 温度を 400°C 以上に取り x が x_e の附近にある場合には x_e が甚だ小さいために, $P^{N_2} \approx P_e^{N_2}$, $P^{H_2} \approx P_e^{H_2}$ となり (4) の右辺第二項は省略される*)。従つて (3) は次の簡単な式で書き表わされる。

$$V_s = \mathfrak{R} \left\{ 1 - \left(\frac{x}{x_e} \right)^{\frac{2}{\nu(r)}} \right\}$$

上式を $V_s = 0$, $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_e$ 及び $x = x_e$ なる平衡の附近に, $\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_e$ 及び $x - x_e$ の増分について展開し第二次以上の項を省略すれば

$$V_s = r_1 (x_e - x)$$

ここに

$$(5. a)$$

$$r_1 = \frac{2\mathfrak{R}_e}{\nu(r)x_e}$$

$$(5. b)$$

一方 V_s は単位時間あたりのアムモニア分圧の増分 dx/dt として表わされる。従つて (5. a) を積分することに依つて次の式が与えられる。

$$\log |x - x_e| = -r_1 t + \text{const} \quad (6)$$

(6) の左辺は $x < x_e$ 又は $x > x_e$ に応じて夫々合成及び分解側の反応になる。なお \mathfrak{R}_e は平衡に於いて窒素とアムモニアとの間の重窒素交換の実測によつて次式から導かれる。

$$-x_e \frac{dZ}{dt} = \mathfrak{R}_e (Z - Z_\infty) \quad (7)$$

ここに Z はアムモニア中の重窒素の原子率を, Z_∞ は窒素中に於けるそれを, t は平衡に於いて交換反応が経過して来た時間を夫々示す。又 Z_∞ は窒素ガス量がアムモニアのそれに較べて圧倒的に多いので重窒素の自然含量 0.385% に等しいと見做される。従つて (7) を積分して次式を得る。

$$\frac{\mathfrak{R}_e}{x_e} = \frac{1}{t} \log \frac{Z_0 - Z_\infty}{Z - Z_\infty}$$

更にこれを (5. b) に代入して次の $\nu(r)$ の表式を得る。

$$\nu(r) = \frac{2}{r_1 t} \log \frac{Z_0 - Z_\infty}{Z - Z_\infty} \quad (8)$$

従つて上式に r_1 及び Z の実測値を代入すれば律速段階の化学量数 $\nu(r)$ を決定出来る。

ここで \mathfrak{R}_e を求める実験方法について考察して見よう。この方法には重水素及び重窒素を夫々目印とする二通りのものが挙げられる。著者の実測に依れば 200°C に加熱せられたアムモニア合成触媒上で重アムモニアと軽水素との重水素交換⁶⁾ が非常に早く起りこの値を 450°C に外挿すれば, $\nu(r)$ は (5. b) により 1 の程度より遙かに大きい値になる。従つて (1) が (2) の径路によつて起るとする限り, 重水素を用いて \mathfrak{R}_e を求めることは不適當である。以上の理由により本研究では重窒素を用いる方法を取つている。

6) 著者の実験では全圧 400 mm Hg に保たれ, 然もその時の x_e は 10 分 (ぶん) の数 mm Hg 程度であり, x もこの値と近似的に近いので P^{N_2} 及び P^{H_2} を恒定と見做し得る。

7) 覆本, “触媒”, 第 8 輯, 47 (1952)。

2. 試 料

水 素： 水の電解によつて発生させたガスを先ず 300°C に加熱した還元ニッケル上に通し、微量の酸素を除く、次いで塩化カルシウム及び無水燐酸上で乾燥させた後、350°C に熱してあるパラジウム盲管に導びき、濾過して出て来た水素を白金黒の入つたガス溜に貯えて置いた。

窒 素： 市販の窒化ナトリウムを熱分解させ、発生せるガスを乾燥してから同じく白金黒の入つたガス溜に貯えて置いた。

アムモニア： ボンベのアムモニアをソーダ石灰、熔融苛性加里で乾燥し更に分溜の操作を3回繰り返して、同様に白金黒の入つたガス溜に貯えて置いた。

重アムモニア： 科学研究所製 $(\text{N}^{15}\text{H}_4)_2\text{SO}_4$ にアルカリを加えて N^{15}H_3 を発生させ常アムモニアと全く同様な方法で乾燥及び精製を行なつた。

アムモニア合成触媒： Catalyst I と Catalyst II を用いた。Catalyst I は東工試製の鉄を主成分としたものでその組成を重量百分率で示せば、

Al_2O_3 1.92 K_2O 1.31 SiO_2 1.58 CaO 0.23

及び痕跡の MgO 及び ZrO_2 となつている。

Catalyst II は東亜合成製の同じく鉄を主成分とする次のものである。

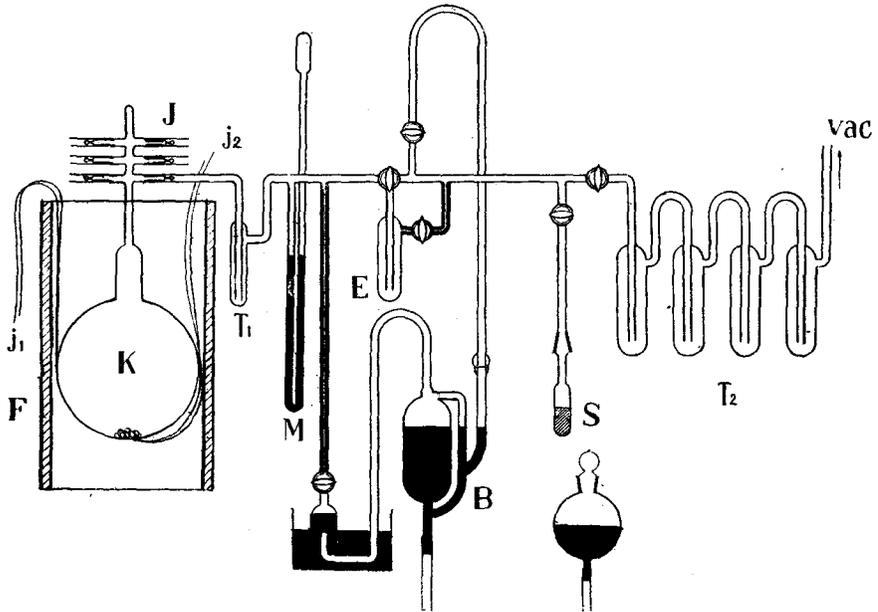
Al_2O_3 1.82 K_2O 1.06 SiO_2 0.41 CaO 0.04

痕跡の MgO 。

3. 実験装置

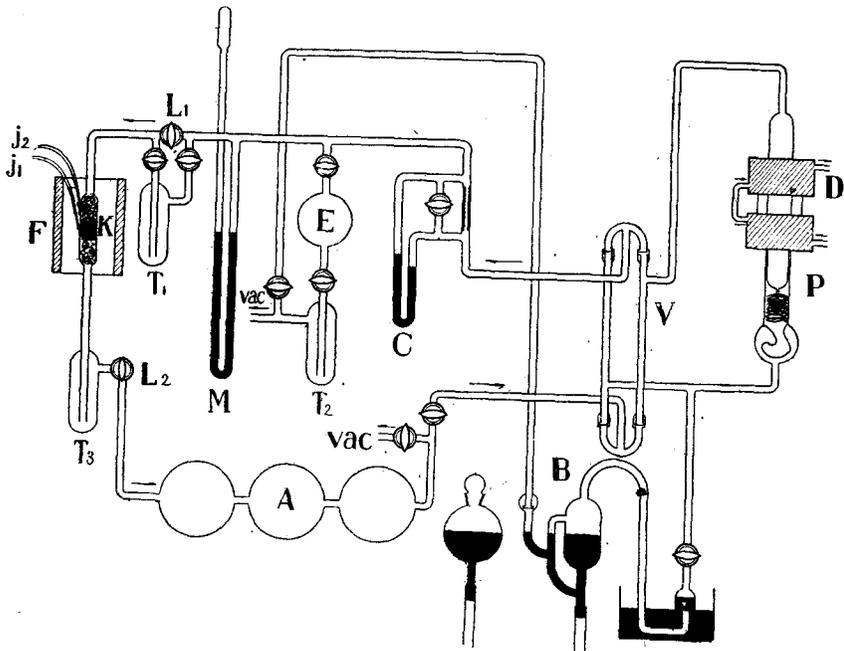
本研究に於いてはガスを静止又は循環させる二通りの方法を用いた。先ず静止法で行なつた実験の装置を第1図に示す。図の中で K は容量約 6 l の反応器であつて底部に 28 g の Catalyst I を入れ F の電気炉の中に入れてある。又図で示してある様に K の中部及び触媒のある箇所に熱電対 J_1 及び J_2 を挿入し電位差計式温度調節器で両者の温度を最高 10°C 以内に恒定に保つてある。なお K の上端には同位元素交換を行なう時に使うブレーカブルチョイントを用意してある。 T_1 はトラップを、 M は圧力計を、 E は容量 36 cc の試料採取器を夫々示し、 B はテプラーポンプで反応の途中で E に採取した混合ガスの内液体空気で凝縮しない窒素—水素混合ガスを反応器に再び押し戻す役割を果たす。又 S は 1 cc の稀硫酸を入れてある容器で E の凝縮したアムモニアを吸収させる容器を、 T_2 は 4 個のトラップを連ねたものを夫々示す。

次に循環法を用いて行なつた実験装置を第2図に示す。ここで K は径 2.2 cm の硝子管で作つた容量 30 cc の反応器で中央部に 23 g の Catalyst II を 3 cm の高さ、その上下には各々 5 cm の高さで硝子綿を夫々充填し触媒を固定してある。更に K は電気炉 F で包まれ、触媒層の上端及び中央に熱電対 J_2 、 J_1 の接点を置きメーターを読みながら手動で温度調節を行なつた。 T_1 、 T_2 及び T_3 はトラップを、 M は圧力計を、 E は 52 cc の試料ガス採取の容器を夫々示す。又 B はテプラーポンプを示し前記静止法のものと同じ役割を果たす。更に P は全硝子製のピストンポンプを、 D は水冷されたコイルを、 V はガスの流れを図の矢印で示す方向に向ける弁を、 C は流速計を夫々示す。 A には約 4 l の容量を持たせ、 E の試料採取によつて装置



第1図 実験装置 (静止法)

K: 反応器 F: 電気炉 E: 試料採取器 J₁, J₂: 熱電対 T₁, T₂:
トラップ M: 圧力計 B: テプラーポンプ J: プレーカブルジョイント



第2図 実験装置 (循環法)

K: 反応器 F: 電気炉 E: 試料採取器 J₁, J₂: 熱電対 T₁, T₂, T₃:
トラップ M: 圧力計 B: テプラーポンプ P: ピストンポンプ D:
水冷コイル V: 方向弁 C: 流速計 A: フラスコ

内のガス圧を殆んど変化しない様にしてある。

4. 触媒の還元

静止法に於いては第1図の K に Catalyst I を入れ温度 480°C 、水素圧を $200\sim 300\text{ mm Hg}$ の範囲に取り、 T_1 を液体空気で浸して還元した。こうして日毎に K にある前日のガスを排気して後新しく水素を入替えて同じ圧を保ち6箇月間継続した。

触媒還元の進行状況を見る目的で時々次の操作を行なった。即ち反応器の中のガスを排気した後、これを 450°C の温度に下げ、 300 mm Hg の水素若しくは同じ圧の $1:3$ 窒素—水素混合ガスを前者に導入する。こうして T_1 のトラップを室温にしたまま数日間放置し、その後 K 内のガスを一定量 E に取り、後者を液体空気で冷却して30分の後先づ非凝縮気体を排気する。なお凝縮気体はこれをマンメーター付き 4 cc 容量の小型容器に移し入れ 25°C で圧力 m_1 を測定する。こうして m_1 の値から気体律により K 内に於ける水蒸気の全量を算出した。

次に反応器に $1:3$ 窒素—水素混合ガスを導入した場合にはアムモニアも含まれるから前記 m_1 を測定した後これ等の凝縮ガスを充分排気した少量の金属ナトリウム上に触れさせ次いで液体空気で浸したトラップを径てゆつくり排気する。これを終えて再び前記容器にトラップ内の凝縮アンモニアを移し入れ、その時の圧力 m_2 を読み夫々アンモニア及び水の分圧を知った。

かくして還元及び合成反応の進行状態をみたが、いずれの場合に於いても水蒸気分圧が 0.15 mm Hg 附近に達していればそれ以上の進行が目立つて阻害され、又排気することによつて水蒸気を除けば回復することを見出している。

一方循環法の反応器 K の Catalyst II を温度 520°C に保ち水素圧 $300\sim 400\text{ mm Hg}$ の下で T_1 を液体空気に浸しながら120時間、毎分 1 l の水素を送り込んで還元した。還元の終了点は T_3 を液体空気に浸して5時間、このトラップの硝子壁に水蒸気の曇りが検出できなくなるところとした*)。ガスを循環させるこの方法では初期の還元は前記静止法のその約30倍早いことを見出している。

5. 静止法による r_1 決定

前述の様に還元した Catalyst I の温度を 450°C に下げて3時間 10^{-4} mm Hg になる迄排気し、次いで 1420 cc NTP の $1:3$ 窒素—水素混合ガスを反応器に導き入れて 400 mm Hg の圧力とする。この時刻を起点として以後一定時間毎に E へ混合ガスの一部**) を採取して液体空気で冷却し、非凝縮気体を B により反応器に戻す。こうして E 内の凝縮気体のみを稀硫酸の入った容器 S に蒸溜し込んで固定する。次いでこの溶液を適当に稀釈し、ネスラー試薬を加えてこの中に溶け込んでいるアムモニアを、これと略濃度の等しい既知の硫酸アンモン溶液に標準を取つて比色定量した。かくてアムモニアが合成されて増加する反応を平衡の附近迄観測し

*) 還元の際には T_3 のトラップも液体空気に浸してある。この理由は循環ポンプが長い還元時間の途中で故障が起つて止まつてしまった場合ガスの流れがなくなり触媒に有害なガスが逆流する恐れがあるためによる。それ故終了点を判定する時には予め T_3 の液体空気を外して置いた。

**) 上記の実験操作が妥当か否かを次の予備実験によつて確かめた。反応器 K を室温にして $1:3$ 窒素—水素混合ガスを導き入れ 400 mm Hg の圧力としてから 3.2 cc NTP のアムモニアを E に取り、 B によつてこれを汲み出して K に連結する硝子管に押し込む。この操作を終えてから上記の方法に依り K 内のアムモニアを分析し 0.41 mm Hg なる分圧を示すことを確かめた。この値は K 、 T_1 及び前記硝子管を含めた全容積内の窒素—水素混合ガスにアムモニアが均一に混合したとして計算した値 0.40 mm Hg と殆んど等しい。

て後、このままの組成の混合ガスに 1.2 cc NTP のアムモニアを *B* により付け加えアムモニアの分圧だけを高めて約 0.7 mm Hg にする。こうして今度は逆にアムモニア分圧が減少して行く反応を同じ方法で平衡の附近迄観測した。これ等合成及び分解側の観測を済ませた後、再び反応器の混合ガスを 10^{-4} mm Hg 迄排気し触媒を 450°C に保つたまま後述する *Z*-決定の実験に取り掛り、これを終えて更に初めの合成側の観測を同条件で繰り返し触媒の活性を検討した。

r_1 及び x_e の値は先づ (6) の $\log |x_e - x|$ と t とが直線関係を満足するか否かを確かめてから、実測結果に適合する様に近以値 r_1' 及び x_e' を定め、次の式によつて最も確からしい r_1 及び x_e の値を取ろうとした。

即ち、

$$\begin{aligned} r_1 &= r_1' + \Delta r_1 \\ x_e &= x_e' + \Delta x_e \end{aligned} \quad (9)$$

それには上式を (6) に代入し、 Δr_1 及び Δx_e について次式の如く展開を行ない

$$\text{合成側: } \log(x_e' - x) + \frac{\Delta x_e}{x_e' - x} = -(r_1' + \Delta r_1)t + \text{const}$$

$$\text{分解側: } \log(x - x_e') + \frac{\Delta x_e}{x_e' - x} = -(r_1' + \Delta r_1)t + \text{const}$$

最小自乗法によつて補正值 Δr_1 及び Δx_e を最小になる迄、回を重ねて計算を繰り返し最も確からしい r_1 及び x_e の値を得た。

なお、反応進行中のアムモニア試料採取量は、1 回につき反応器にある全アムモニアの約 1% であるので、そのために生ずる誤差は無視している。

6. 循環法による *r* 決定

循環法では触媒の還元を終えた後、先ず全装置内のガスを 10^{-4} mm Hg 迄排気し触媒層の上部 J_2 、中央部 J_1 の熱電対により両者の差を 2~3°C 以内に保ち、中央部の温度を 430°C に取る。次いで括栓 L_1 、 L_2 を閉じて反応器を装置の他の部分と遮断して置き、650 cc NTP の窒素と 1950 cc NTP の水素をこの順に後者に導入し、1:3 の均一な混合ガスを得る目的で *P* を上下に作動する。この作動は L_1 、 L_2 を開いたとしたならば、50 cc NTP/min のガスの流れが生ずる様にとつてある。こうして 30 分経過した後 L_1 、 L_2 を開き全圧を 404 mm Hg として刻々に循環ガスの径路から一定量のガスを *E* に導き、前述と同じ操作でこの中にあるアムモニアを分析し、 x を定めた。この測定を平衡附近迄行なつてから一旦排気し、今度は 650 cc NTP の窒素と 1950 cc NTP の水素の他に 6 cc NTP のアムモニアを *B* により付け加え、上記合成の場合と同じ操作によつて混合を行い、30 分の後アムモニア分圧の減少を刻々に求める分解側の観測を平衡附近迄行なつた。その後再び排気して同温度のまま後述する *Z* 決定の実験を行い、更に温度だけを 445°C 及び 400°C に変えていつて、上記観測を繰り返した。なお上記混合法によつてガスが均一になることは、一定量のガスを採取分析しその結果が計算値と一致することによつて確かめている。

7. 重窒素交換による *Z* 決定

静止法に於いては 450°C の r_1 決定の実験後、反応器を 450°C に保つたまま新しい 1:3 窒素—水素混合ガスを入れ替えて 400 mm Hg の圧力とし、4 日間このままにして置く。こうして反応器内のアムモニアが 0.64 cc NTP、全圧にして 0.18 mm Hg であることを確かめてか

ら前述の実測結果より算出した x_e をこの反応器内のアムモニア分圧が取る様に、今度は 0.74 cc NTP, 8.55% N^{15} 原子率の重アムモニアを加える*) この混合によつてアムモニア分圧は平衡に於ける値,

$$x_e = 0.180 \times (0.74 + 0.64) / 0.64 = 0.388 \text{ (mm Hg)}$$

となり、その N^{15} 原子率は自然界にある N^{15} 原子率を 0.385% として

$$(0.74 \times 8.55 + 0.64 \times 0.385) / (0.74 + 0.64) = 4.77\%$$

となる。

こうして平衡組成を取つた混合ガスを、反応器 K に連なるプレーカブルジョイントを焼き切つて 3.5 又は 5 日間このままにして置く。その後再びプレーカブルジョイントの他の部分を真空系に連結して反応器内のガスを液体空気で冷却してある 4 個のトラップを連ねた T_2 を經由して排気する。この操作を終えてから T_2 のアムモニアを装置の別の部分に設けてある稀硫酸入りの試料管に蒸溜し込み硫酸アンモン溶液として取り出す。

この N^{15} 試料の量は Z 決定に使うマススペクトロメータの要求量 (窒素, 数 mg) に対して不十分であるので同じ操作を 5 回繰り返して 1 個の試料とした。

一方循環法に於いても 430°C の r_1 決定の実験後、温度をそのままに保つて排気し前述の操作と同じく P によつて 650 cc NTP の窒素, 1950 cc NTP の水素及び 2.90 cc NTP, 8.55% N^{15} 原子率の重アムモニアを 404 mm Hg の圧力で混合し平衡組成の均一ガスを作つてから、触媒上に r_1 測定に於けると同じ流速で 52 分間循環した。その後静止法で行なつたと同じ操作で N^{15} 試料を取り出し、同じ事を 3 回繰り返して 1 個の試料とした。これ等の N^{15} 試料の重窒素原子率は科研の杉本朝雄博士がマススペクトロメーターにより求めたものである。

8. 結 果

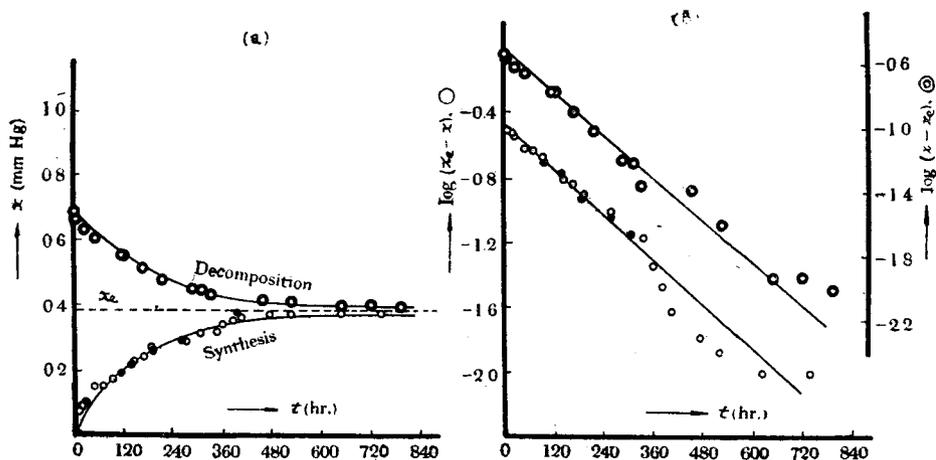
以上の観測により得られた結果をこれから述べる。先ず静止法を用い温度を 450°C , 全圧を 400 mm Hg に取つた実測値を時間の経過と並べて第 1 表及び第 3 図 (a) に夫々示す。図の ○ 印は合成側, ⊙ 印は分解側及び ● 印は前述した順序に従つて Z 決定の実験後に行なつた合成側の実測値を夫々示す。この図から全実験を通して触媒の活性に変化が認められなかつた事が判る。更に第 3 図 (b) には (6) の直線関係が平衡附近に於けるこの観測に成り立つている事を示す。かくしてこれ等の実測値から求めた x_e 及び r_1 の数値を循環法のそれと共に合成及び分解側の観測別に第 3 表に示す。

*) この操作を選んだのは装置の関係で反応器外に $N^{15}\text{H}_3$ を含む平衡組成の混合ガスを調製することが出来なかつたからである。 450°C の温度にある触媒上に 1:3 窒素—水素混合ガスを先に入れ、又はその逆にアムモニアを先に入れ 1:3 混合ガスを後から入れても、その操作に或る程度の時間を必要とするから r_1 決定の観測から分る様に $N^{15}\text{H}_3$ がいずれの場合についても稀釈される。然しながらアムモニア分圧が 0.180 mm Hg を示す混合ガスではこの時間中に新しく生成されるアムモニアは無視出来る程少ないことが同じく r_1 の測定結果から推算される。

第 1 表 静止法に於けるアムモニア分圧 α と時間 t との関係

温度: 450°C 全圧: 400 mm Hg 1:3 窒素-水素 混合ガス: 1420 cc NTP

観 測 量	反 応			
	合 成		分 解	
	t (日)	α (mmHg)	t (日)	α (mmHg)
測 定 値	0.58	0.076	0	0.690
	0.79	0.090	0.17	0.664
	1.08	0.100	1.03	0.631
	2.12	0.150	2.17	0.609
	3.00	0.153	4.91	0.558
	3.96	0.173	5.00	0.557
	6.04	0.230	7.00	0.515
	7.06	0.243	9.00	0.480
	8.02	0.263	12.00	0.452
	10.81	0.298	13.09	0.450
	14.14	0.320	13.87	0.432
	15.10	0.344	19.08	0.420
	16.06	0.355	22.00	0.415
	17.00	0.365	27.00	0.400
	19.91	0.372	30.00	0.400
	21.91	0.375	33.00	0.398
	26.91	0.380		
	31.00	0.380		
	Z 決定後の 測 定 値	4.87	0.191	
5.87		0.220		
7.87		0.271		
10.87		0.297		
12.87		0.318		
16.87		0.373		



第 3 図 静止法に於ける観測

(a) 第 1 表の $\alpha-t$ 関係 (b) (6) の直線関係

温度: 450°C 全圧: 400 mm Hg ○: 合成側

◐: 分解側 ●: Z 決定後の合成側

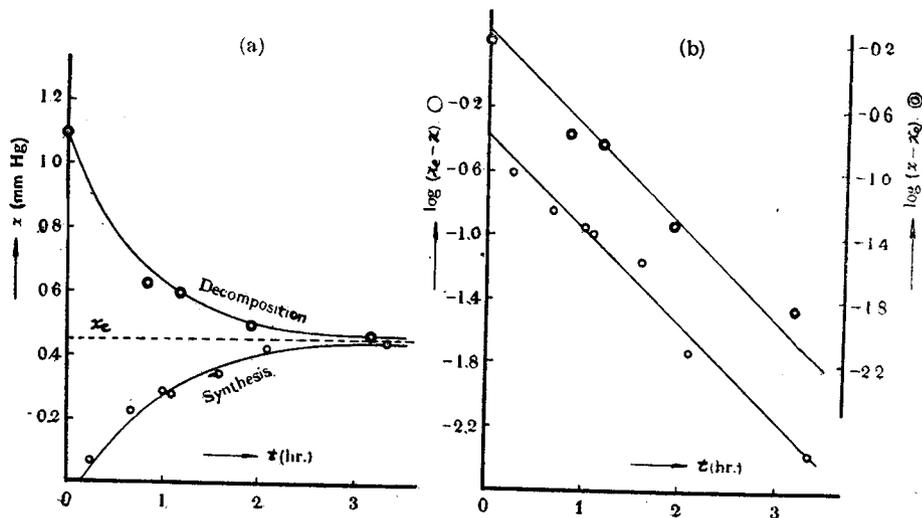
次に第2表は循環法による観測結果であり、触媒及び流速とも同じ条件にし温度だけを400°C、430°C及び445°Cに変えていった時の実測値を表わす。

第2表 循環法におけるアムモニア分圧 x と時間 t との関係

全圧: 404 mmHg 流速: 50 cc NTP/min 1:3 窒素-水素 混合ガス: 2600 cc NTP

観測量	400°C				430°C				445°C			
	合成		分解		合成		分解		合成		分解	
	t (分)	x (mm Hg)										
測定値	0	0.440	0	1.598	15	0.065	0	1.100	0	0.093	0	0.933
	80	0.518	40	1.390	40	0.221	50	0.623	35	0.263	20	0.734
	100	0.547	75	1.251	60	0.271	70	0.597	60	0.367	50	0.463
	130	0.580	112	1.093	65	0.287	115	0.496	97	0.374	95	0.422
	145	0.595	150	0.962	95	0.341	190	0.464	120	0.380		
	185	0.609	195	0.900	125	0.420			150	0.390		
	265	0.654	230	0.868	200	0.443						
			265	0.826								

これ等の結果より430°Cで得られたもののみを取り第3図と同じ様に図示すれば第4図(a)及び(b)となる。ここで他の2つの温度で得られた結果はいずれも同じ様な関係を示すので省略した。



第4図 循環法に於ける観測

(a) 第2表の $x-t$ 関係 (b) (6) の直線関係

温度: 430°C 全圧: 404 mmHg ○: 合成側 ◎: 分解側

上記静止法及び循環法に於ける実測値より算出した x_e 及び r_1 の値を、これ等の間接測定の結果と共に第3表に示す。

第3表 x_e 及び r_1 の値

観 測 量	反 応	観 測 方 法			
		静 止	循 環 法		
		温 度			
		450°C	430°C	445°C	400°C
x_e (mm Hg)	合 成	0.388±0.013	0.46±0.02	0.40±0.01	0.74±0.01
	分 解	0.388±0.015	0.44±0.02	0.40±0.02	0.70±0.02
r_1 $hr^{-1} \times 10^2$	合 成	0.55 ±0.06	132±12	162±30	36±6
	分 解	0.55 ±0.04	132±12	204±30	42±6

この表よりいずれの方法に於いても、合成及び分解側の各実測値から夫々独立に算出された x_e 及び r_1 の値は誤差範囲内で一致する。又温度を変えて行なつた循環法については r_1 の対数値と $1/T$ とが直線関係を満たすので、この傾斜より所謂“活性化エネルギー”を算出すれば 33 Kcal となる。

第3表に与えられた r_1 の絶対値を正確に云い表わせば、 x と x_e との圧力差 1 mm Hg, 1時間あたりに合成又は分解されるアムモニア量を、その分圧変化 (mm Hg) として表わしたものである。

従つて 450°C, 全圧 400 mm Hg の静止法では

$$r_1 = 0.0055^{*)} \times 1420/400 = 0.019 \text{ cc NTP hr}^{-1} \text{ mm Hg}^{-1}$$

又 445°C, 404 mm Hg の循環法では

$$r_1 = 1.83^{*)} \times 2600/404 = 12.0 \text{ cc NTP hr}^{-1} \text{ mm Hg}^{-1}$$

次に同表より合成及び分解側の夫々の x_e について、荷重平均値を求めると 450°C, 400 mm Hg の静止法では

$$x_e = 0.388 \pm 0.010 \text{ mm Hg}$$

430°C, 404 mm Hg の循環法では

$$x_e = 0.45 \pm 0.01 \text{ mm Hg}$$

一方アムモニア合成について Haber⁸⁾ が提出した平衡恒数の実験式

$$\log K_P = 2098.2/T - 2.509 \log T - 1.006 \times 10^{-4} T + 1.859 \times 10^{-7} T^2 + 2.10$$

ここに $K_P = P_e^{NH_3} / (P_e^{N_2})^{1/2} (P_e^{H_2})^{3/2} \text{ atm}^{-1}$ であり、 $P_e^{NH_3}$ 等は平衡に於けるアムモニア分圧を気圧で表わす。

上記 Haber の実験式より著者の各実験状況に於ける x_e を求めれば、夫々 0.49 mm Hg, 0.64 mm Hg^{**)} となる。従つて著者の値はこれらより幾分低目に出ている。Haber の実験式は全圧 1 乃至 200 気圧の実験結果に適合するものとして提出されているから、全圧 1 気圧以下の著者の実験状況にこの実験式を適用したとき、この様な偏差は起り得る筈である。

*) 合成及び分解側から夫々算出された r_1 の荷重平均値を表わす。

***) K_P の単位を気圧より mm Hg のに変換すれば

$$K_P/760 = 16 x_e/3^{3/2} (P_e - x_e)^2$$

ここに P_e は平衡にある時の全圧を示す。上式より x_e^2 を省略して得られる次式

$$x_e = P_e^2 / (P_e + 16 \times 760 / 3^{3/2} K_P)$$

によつて x_e mm Hg を求めた。

8) Haber, Z. elek. Chem. 20, 603 (1914).

第4表 Zの実測値と律速段階の化学量数 $\nu(r)$

観測方法	$r_1^{**})$ ($hr^{-1} \times 10^3$)	$Z_0^{**})$ (%)	Z (%)	t (hr)	$\nu(r)$
静 止	0.55 ± 0.03	4.77 ± 0.14	3.00 ± 0.04	84	2.2 ± 0.2
450°C	"	"	2.40 ± 0.03	120	2.4 ± 0.2
400 mm Hg	"	"	3.11 ± 0.003	84	2.1 ± 0.2
	"	"	3.34 ± 0.004	84	1.7 ± 0.2
循環 430°C, 404 mm Hg	132 ± 8	8.55 ± 0.02	2.52 ± 0.003	0.87	2.3 ± 0.1

*) r_1 の荷重平均値を表わす。

**) 静止法の Z_0 測定の確率誤差は $8.55 \pm 0.02\%$ の重窒素アムモニア量を圧力計にて知るときの測定誤差とそれに混合する反応器 K の既に生成している常アムモニア量のネスラー試薬による測定誤差とから推算した。

最後に(1)の平衡に於いて実測された Z を用い、 Z_∞ を N^{15} の自然含量 0.385% として(8)によつて計算した $\nu(r)$ の値を第4表に示す。

夫々の数値には確率誤差を附した。 $\nu(r)$ ののは r_1 , Z_0 及び Z の夫々の確率誤差から誤差理論によつて算出したものである。従つて第4表の結果から $\nu=2$ なる結論を得る。

9. 考 察

$\nu(r)=2$ なる結果は(2)の反応機作について、いずれが律速段階であるかを示して呉れるがその前に次の要請を満足することが必要である。即ち、

(A) 観測された合成、分解及び重窒素交換がいずれも触媒表面で起る純粹の化学反応によつて支配される。

(B) (1)の反応及び逆反応によつて重窒素交換が起る。

従つて著者の実験がこれ等の条件を保証しているかどうか暫らく論じよう。

若し(A)が満足されないなら次の三つの場合の何れかが成立つていなければならない。

(a) 反応速度は(1)の反応体が気相から触媒面へ拡散することによつて支配される。

(b) 反応速度は(1)の生成体が触媒面から気相へ拡散することによつて支配される。

(c) A, (a)及び(b)の内いずれか二つが同時に起つている。

これ等の三つの機作の内先ず(a)を取り上げて考える。これならば、生成体の拡散が反応体のそれより速いことが要求される。然し反応体の分圧は生成体のものより大きく、従つて反応体の拡散速度の方が大きくなるから、(a)の場合は否定される。

次に(b)だとすれば、反応体の拡散と触媒表面反応とは平衡にあり、従つて触媒表面のアムモニア分圧は x_0 に等しい。こうしても、アムモニアの生成及び分解の定常反応速度は表面と気相に於ける分圧の差に比例する事となり(6)が満たされる。然しこの場合比例恒数 r_1 は拡散恒数 D に比例するものでなくてはならない。それならば $\log r_1$ と $1/RT$ の傾きは、数 Kcal の大きさしか持たぬ筈である。然し実測から 33 Kcal なる値を見出しているから(b)の場合も否定される。

更に(c)を考えてみよう。この場合の内(A)と(b)とが同時に起るとすることだけが取上げられる。そうすると $\log r_1$ と $1/RT$ とは直線関係を示さない。即ち高温になるに従つて直線が折れ曲つて傾斜がゆるやかになる筈である。それ故著者の観測した合成及び分解反応は少な

くとも循環法に於いて、表面反応で支配されている。ところが静止法に於ける実測では(6)の r_1 を単位重量の触媒に換算すると、450°C に於いては 0.019/28 となり、循環法の 445°C に於ける値 12/23 の約 800 分の 1 になつている。それ故若し前者の触媒表面を覆つている拡散層の厚さが、後者のその 800 倍以上もあれば拡散によつて支配されていることも可能である。

然し触媒還元の項で述べてある通り、還元を終える前に還元速度或は合成速度を観測したところ、両者共に少量の水蒸気によつて目に見えて減退していく事が見出されている。少量の水蒸気が拡散速度を左右することは殆んどあり得ないから、静止法で単位触媒量当りの r_1 の値が著しく小さくなることは、表面反応に対する水蒸気の阻害に帰せざるを得ない。従つていずれの方法に於いても実測された合成及び分解の定常反応速度は、表面反応の速度が観測されているとしなければならない。

次に重窒素交換も、若し拡散によつて律せられるとするならば、窒素ガスの拡散よりむしろアムモニアの拡散によつて律せられなければならないことは、合成及び分解の場合と同様に結論される。しかし若しアムモニアの拡散が律速的ならば、(7)の両辺は拡散速度 $D'x_e(Z-Z_s)$ と次の様に等置されなければならない。

$$-x_e \frac{dZ}{dt} = \bar{\alpha}_e(Z-Z_\infty) = D'x_e(Z-Z_s) \quad (10)$$

ここに Z 及び Z_s は気相及び触媒表面にあるアムモニアの重窒素原子率を、 $x_e(Z-Z_s)$ は両者の重窒素アムモニア分圧の差を夫々示す。又 D' は拡散恒数と触媒面の幾何学的配置による因子との積として与えられる恒数を示す。

一方同じ触媒存在下に合成反応が起る際生成されるアムモニアの拡散速度は $D'(x_e-x)$ で表わされるから、これを(5. a)の両辺に等置して次の式を得る。

$$\frac{dx}{dt} = r_1(x_e-x) = D'(x_e-x) \quad (11)$$

ここに x_e は表面にあるアムモニアの分圧を示す。アムモニアの拡散は上記考察より実際的に平衡にあるから、 $x_e-x \gg x_s-x$ となり、(11)から次の関係を得る。

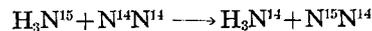
$$r_1 \ll D'$$

更に上式を(5. b)に代入し $\nu(r)=2$ なる実験結果を適用すれば

$$\bar{\alpha}_e/x_e \ll D' \quad (12)$$

従つて(12)を(10)に代入すれば $Z-Z_s$ は $Z-Z_\infty$ に較べて非常に小さいことになる。即ちアムモニアの拡散は交換反応についても律速的でなく、触媒表面のアムモニアの重窒素原子率 Z_s は気相中のもの、 Z に実際的に等しい。

以上の論議で実測値はいずれも表面反応の速度を捉えていることを知つた。然し未だ上記要請の内(B)が検討されていないのでこれより論じることとする。若し(B)が満たされなければ、例えば次の様な交換反応が(1)と同時に起つている筈である。



従つて(7)より導かれる $\bar{\alpha}_e$ は大きくなり、その結果 $\nu(r)$ は大き過ぎる値を取る。そのため $\nu(r)$ の真の値は実測された 2 より小さくなくてはならない。従つて化学量数 3 の(2. ii)は(1)の律速段階となり得ない。こうなると結局 $\nu(r)$ は 2 或は 1 のいずれかの値を取らなければならないことになる。若し $\nu(r)$ の真の値が 1 だつたとすると、静止法で水蒸気が(1)の反応を阻害

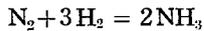
している時でも、そうでない循環法の場合でも、いつでも $\nu(r)$ の見掛けの値を丁度真値の 2 倍にする様な速度で、例えば上記の様な反応が起つていることになる。こんな奇妙な可能性を否定する限り、 $\nu(r)$ の真値を 2 とし、従つて (2. iii) の内いづれかに律速段階があると結論しなければならぬ。

即ち Temkin⁹⁾ 及びその他の研究者^{10), 11)} によつて提出された窒素の解離吸着 (2. i) を律速段階とする説を否定する。

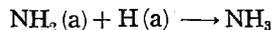
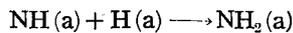
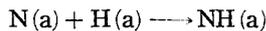
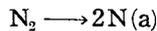
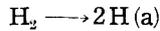
然しながら前に述べたようにこの結論を実装置の高圧に迄推進めることは行過ぎである。高圧に於いても $\nu(r)$ を実験的に決定し (1) の反応機作を一般的に確立すべく準備中である。

要 約

不均一系アムモニア合成反応



の律速段階の化学量数 $\nu(r)$ を化学量数の一般理論に従い、次の実測結果より求めた。即ちガスを静止又は循環させ、前者に於いては温度 450°C、圧力 400 mm Hg を、後者は 430°C、404 mm Hg を夫々選び、アムモニア合成及び分解の定常反応速度を平衡附近で実測し、更に平衡に於ける重窒素交換の観測より一方向きの合成又は分解の速度を求めた。この結果両者共に $\nu(r) = 2$ を得たので、上記反応が次の一連の素反応から成り立つとして



最後の三つの素反応の内いづれかが律速段階であると結論した。

第二部 29.5 気圧に於ける実験⁹⁾

1. 化学量数決定の表式

先に第一部 1. に於いて常圧附近に於ける実験に適当な化学量数決定の数式を導いて来た。即ち平衡に於けるアムモニア分圧が非常に低い常圧域では r_1 の観測に於いて他の成分ガスの組成を近似的に一定と見做すことが許された。然し今回は全圧を 29.5 気圧に取つてあるので平衡に於けるアムモニア分圧は可成り大きい値を示す。そのため化学量数を決定する数式を (3) の基本式から下記の如く導かなければならぬ。

今アムモニアのモル分率を x 、全圧を P とすれば P^{NH_3} 等を次の様に書ける。

$$P^{\text{NH}_3} = P_x \quad (13. \text{NH}_3)$$

$$P^{\text{H}_2} = \frac{3}{4} P(1-x) \quad (13. \text{H}_2)$$

$$P^{\text{N}_2} = \frac{1}{4} P(1-x) \quad (13. \text{N}_2)$$

9) M. Temkin & W. Pyzhev, Acta. Phys. Chem. 17, 327 (1940).

10) K. S. Love & P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 63, 3297 (1941).

11) S. Brunauer, K. S. Love & R. G. Keenan, J. Am. Chem. Soc. 64, 751 (1942).

従つて(3)の基本式は(4)及び(13)により次式の如く表わされる。

$$V_s = \bar{\alpha} \left[1 - \left\{ \frac{x^2}{K' P^2 (1-x)^4} \right\}^{1/\nu(r)} \right] \quad (14. V)$$

ここに

$$K' = 3^3 4^{-4} K \quad (14. K)$$

更に平衡に於いては常に次の関係が成立つ。

$$\frac{x_e^2}{K' P_e^2 (1-x_e)^4} = 1 \quad (14. e)$$

一方 V_s は定常的にアムモニア分圧が増加する速度に、従つて(1)の化学方程式により、全圧の減少する速度に等しいから、

$$V_s = -\frac{d}{dt} (Px) = -\dot{P} \quad (15. V)$$

従つて

$$\dot{x} = \frac{1+x}{P} V_s \quad (15. x)$$

或は

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{P}{1+x} \quad (15. P)$$

かくして(14. V)は(15. x)によつて次式の如く表わされる。

$$\dot{x} = \frac{1+x}{P} \bar{\alpha} \left\{ 1 - \frac{x^{2/\nu(r)}}{K^{1/\nu(r)} P^{2/\nu(r)} (1-x)^{4/\nu(r)}} \right\} \quad (16)$$

上式の右辺の項を(14. e)が成り立つ平衡附近で展開し、二次以上の高次項を無視して(15. P)及び(13. NH_3)を代入すれば次式が得られる。

$$-\dot{x} = r_1 (x - x_e) \quad (17. x)$$

ここで

$$r_1 = \frac{2}{\nu(r)} \frac{\bar{\alpha}_e}{P_e^{\text{NH}_3}} \frac{1+3x_e}{1-x_e} \quad (17. r_1)$$

上式を積分して書き直すと第一部1.で得られたと同じ次の式が成立つ。

$$\log |x - x_e| = -r_1 t + \text{const} \quad (18)$$

従つて平衡附近でアムモニア分圧と時間 t の関係を実測してやれば r_1 が求まる。又平衡に於いて重窒素交換を行えば $\bar{\alpha}_e$ が求まる故(17. r_1)によつて $\nu(r)$ が決定出来る。

2. 試 料

1:3窒素—水素混合ガス： ボンベのアムモニアを、バルブによつて1気圧に落し、これを550~600°Cに加熱してあるアムモニア合成触媒上で分解し、生成ガスをラシヒ管を填めた塔に導いて上方より水道水を落下させ、向流によつて未反応のアムモニアを除去した後のガスを一旦ガスホルダ上に貯える。次にこのガスを押し出し、先ず含まれている可能性のある酸素を水として除去する為、300°Cに熱してある銅網の入つた管に通し、更に活性アルミナで水分を十分に除いてから150気圧に圧縮しボンベに貯えた。

この混合ガスを使用する際には、予め上下2枚のフェルトで固定してある活性アルミナ層に該ガスを導き、コンプレッサーより伴なつて来る油の微滴及び水分を除き、更に300°Cの還元銅末及び300°Cの軽石担持還元ニッケルの2本の塔で微量酸素を除く。こうして出て来たガスを水冷した螺旋状の管に導いてガス中の水蒸気を凝縮した後再び2本の活性アルミナ塔で乾燥し、最後に微量の炭酸ガスを除くために2本の熔融苛性加里塔を通した。なお混合ガスの組成は1:3窒素—水素であることを分析により確めているので本文中では単に1:3ガスと記すことにする。

アムモニア合成触媒： 触媒は常圧附近の実験に使用した Catalyst II と同じ組成、即ち Al_2O_3 1.82%, K_2O 1.06%, SiO_2 0.41%, CaO 0.04% 及び痕跡程度の MgO を含むものである。

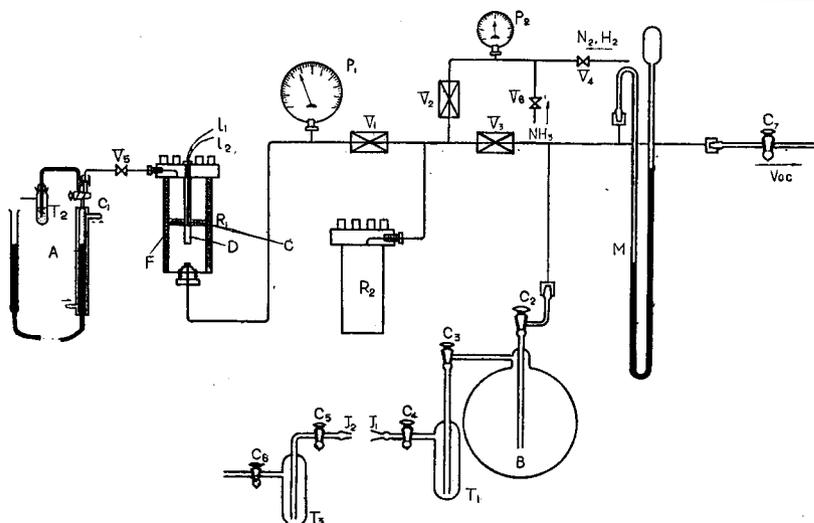
アムモニア及び N^{15} アムモニア： 第一部常圧附近の実験と同様な操作で精製した。

3. 実験装置

V_1 及び P_2 決定に用いた実験装置を第5図に示す。図の細部を説明すると、先ず R_1 は容量280 ccのクロームモリブデン鋼製の反応器で外側に巻きつけたニクロム線を電気炉 F としている。

触媒は8~10メッシュに粒を揃えて15g取り、これを通過させて落下しない程度の円形の穴をいくつも持ったクロームモリブデン鋼板の上ののせ、 R_1 の中央部に置いてある。 D は同じ材質の内径3mmの盲管で、その上部は内径2mmに絞られ外側のネジでフランジに取り付けてあり、その上端は径を更に1.5mmに絞つてある。その穴を通してアルメルクロメル熱電対 I_1, I_2 を挿入し、接点を触媒層の高さにおく。

P_1 及び P_2 は各々0.5及び1.0気圧毎の目盛を刻んである圧力計を、 V_1, V_2, V_3 等は真空



第5図 実験装置

- R : 反応器 F : 電気炉 C : 触媒 A : ガスビュレット
 B : 硝子製ガス溜 R_2 : ガス溜 P_1, P_2 : 圧力計 M : 硝子製圧力計
 I_1, I_2 : 熱電対 V_1, V_2, V_3 : 真空—高圧バルブ
 V_4 : 針弁 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$: ガラス製コック

より数十気圧迄の範囲内で耐え得るバルブを夫々示し、 R_2 は R_1 と同じ容積及び同じ材質のガス貯蔵器で、予め一定組成のガス混合物をこの場所で調製出来る。次に B はアムモニアを貯える容量約 3 l の硝子製フラスコで同じく硝子製コック C_2 を径でガラス製マンメーター M に連結し C_7 によつて真空に排気出来る様にしてある。

又一方別に設置した真空装置で、予め一定量の試料アムモニアを T_3 に取り、 T_3 に附属してある接合子 J_2 を前者の接合子 J_1 に差し込み、 C_5 及び C_4 の間を排気して B にこの試料アムモニアを移し変え出来る様にしてある。

なお装置の単線で書いた部分は外径 6 mm、内径 4 mm の鉄のパイプを複線部は内径 1 cm の硝子管を夫々示す。更に A は水套式のガスビュレットで上端は二方コック C_1 によつて一方はゴム管を径で反応器と連結する針弁 V_5 に通じている。 T_2 のトラップには A に試料ガスを取るたびに稀塩酸 1 cc を入れておいて、試料ガス中のアムモニアを固定する様にしてある。

4. 触媒の還元

R_1 に仕込んだ触媒を 20~22 気圧の 1:3 ガス気流中で 450°C で 83 時間、引続き 500°C で 150 時間、更に 1:3 ガスと同じ精製系統を経て来たポンベの水素で切替え、同じ圧範囲、500°C で 53 時間還元した。その終了点は触媒層を通過して出て来た水素ガスを液体空気中で冷却したトラップに 1 時間通し、硝子管壁に水蒸気の曇りが殆んど映らなくなつた時とした。

5. r 決定の実験操作

温度を 450°, 475° 及び 492°C に選び反応器の圧力を平均 29.5 気圧に保つて、アムモニアのモル分率を径過する時刻毎に下記の操作によつて追跡し、各温度に於ける r_1 を決定した。触媒の還元後再び 1:3 ガスを 1 時間 20~22 気圧に保つて 500°C に加熱してある触媒層に通し、出て来たガス中の窒素と水素の量比が 1:3 であることを分析によつて確かめておいた。純水素による還元により触媒が水素を吸蔵していないことを確める為である。次いでこの 1:3 ガスを系外に放出して 1 気圧とし、 R_1 を 450°C にしてから再び 1:3 ガスを新しく入れ替え、31.5 気圧とする。かくしてこの時刻を起点とし経過する時と共に R_1 内のガスを V_5 及び C_1 によつて 1 気圧 5 cc だけ A に取り、これを緩かに稀塩酸の入つている T_2 に通してこの中に含まれるアムモニアを吸収させ、系外に取り出して適当に稀釈してからネスラー試薬を加え比色定量して R_1 内のアムモニアのモル分率を定めた。かくしてアムモニア合成の定常反応速度を平衡の附近迄調べていつた。これを実験 I とする。

次いで実験 II のアムモニア分解側の観測をする前に次の処理操作を行なつた。即ち実験 I で使つたガスを系外に放出して内部を 1 気圧とし次いで触媒を次の実験に指定されている温度 (実験 I の終了後は 450°C) に保ち 20~22 気圧の状態ではまず水素を約 100 cc NTP/min で 1 時間、引続き同じ速度で 1:3 ガスを 1 時間通す。以上の操作を本文に於いて前処理と呼んで置く。

再び前処理のガスを放出してから予め R_2 で調製されたアムモニア及び 1:3 ガスの混合ガスを R_1 に導入して 29.5 気圧となし、実験 I と同じ操作で平衡附近迄アムモニアのモル分率の減少を刻々に測定していつた。

混合ガスを R_2 に調製する操作を次に記す。先ず T_3 に 0.07 mol のアムモニアを取り、これを第 5 図の実験装置に連結して C_6 より T_1 を経て B に至る迄の部分で排気し、次いで C_3 を

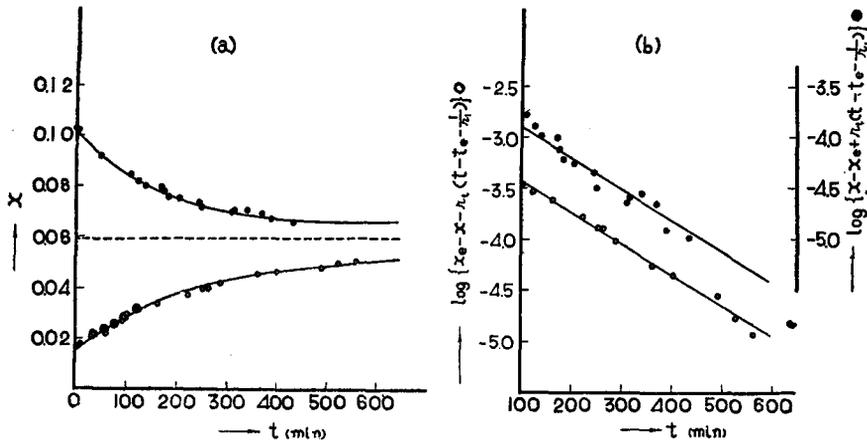
閉じ、 T_3 のアムモニアを T_1 に移した後 C_3 、 C_4 を閉じて B 及び T_1 内に蒸発させて貯えて置く。又一方 V_3 を開いて R_2 を排気し、この部分を液体空気で冷却して*) B 及び T_1 のアムモニアを呼び込む。この操作を終えてすぐ V_3 を閉じ、 R_2 の液体空気を外して加熱を施しアムモニアを蒸発させる。次いで V_2 を開いて1:3ガスを R_2 に入れ P_2 を読みながら44.5気圧とす。

上記操作で得られた混合ガスは予備実験**)によつて均一であることを確かめている。なお R_2 に所要量のアムモニアを凝固させたまま1:3ガスを導入しその後アムモニアを蒸発させて得られるものは均一でなかつた。

450°Cに於ける分解側の実験IIを終えた後、温度をそのままにして後述する x_e 決定の実験を行い再び同温度で触媒の活性を検討するため実験Iと同じ合成側の実験IIIを繰り返した。その後引き続き475°Cに於ける合成及び分解の両側の実験IV及び実験Vを、更に温度を上げて492°Cに於ける実験VI及び実験VIIを行い、最後に450°Cの場合と同じく触媒の活性を検討する目的で475°Cに於いて合成側の実験VIIIを繰り返した。

実験1から実験VIII迄の結果を第5表より第7表迄に示す。表中第1列は各温度に於ける合成及び分解の別を、第2列は経過した時間を、第3列は各時刻に於けるアムモニア分率を第4列は全圧を夫々示す。

第5表の x と t との関係を図で表わせば、第6図(a)となる。



第6図 r_1 と x_e の値

(a) 第5表の $x-t$ 関係 (b) (22. x) の直線関係

温度: 450°C

○: 合成 I ●: 分解 II ◎: 合成 III

*) この操作は装置内に若干のガス洩れがあつたために取られたもので時間を短縮する目的に合致させた。

**) 予め既知量のアムモニアを R_2 に取り、これに1:3ガスを本文に書かれた操作で加えて44.5気圧とする。この時混合物のアムモニアモル分率は計算によつて求めた所0.048となつた。この混合ガスを常温でアムモニアを含まない1気圧の1:3ガスの残存している R_1 に膨脹させて R_1 及び R_2 を含む空間の圧を30気圧とした後、 R_1 からAに1気圧5ccの混合ガスを順次に3回取り出し、この中のアムモニアモル分率を測定した結果、夫々0.043、0.042及び0.042となつた。即ち膨脹させる前に R_2 のガスが均一であつたならば、 R_1 に既に存在していた1:3ガスが R_1 に入つて来た混合ガスのみを薄めたか、或は R_1 及び R_2 の全域に互つて均一に混合しているかに従つて計算値は夫々0.042又は0.043とならなければならない。従つて実測値により R_2 のガスを均一であると見做し得る。

第 5 表 アンモニアモル分率の時間変化
温度：450°C

実験番号	反応時間 t (min)	アンモニアモル分率 x	全 圧 (atm)
合 成 I	0	0.0162	31.5
	10	0.0180	
	31	0.0203	
	61	0.0219	
	92	0.0269	
	102	0.0296	29.9
	162	0.0338	
	222	0.0376	
	252	0.0398	
	262	0.0398	28.8
	287	0.0420	
	362	0.0452	
	402	0.0462	
	492	0.0478	
	526	0.0496	
562	0.0505	27.0	
分 解 II	0	0.1028	29.5
	3	0.1022	
	50	0.0920	
	108	0.0845	
	125	0.0819	
	138	0.0800	
	170	0.0795	
	175	0.0774	
	184	0.0757	
	205	0.0750	
	245	0.0736	
	250	0.0717	
	310	0.0698	
	315	0.0702	
	340	0.0704	
	370	0.0690	
390	0.0670		
435	0.0660	27.2	
合 成 III (\bar{p}_0 決定後)	36	0.0214	31.5
	56	0.0237	
	76	0.0259	
	96	0.0283	
	122	0.0319	29.8

第 6 表 アムモニアモル分率の時間変化
温 度： 475°C

実 験 番 号	反 応 時 間 t (min)	アムモニアモル分率 x	全 圧 (atm)
合 成 IV	0	0.0151	31
	20	0.0207	
	40	0.0271	
	60	0.0314	
	80	0.0344	
	120	0.0378	
	140	0.0404	
	165	0.0402	29.5
分 解 V	0	0.0872	29.7
	7	0.0829	
	30	0.0767	
	40	0.0730	
	70	0.0663	
	100	0.0615	
	130	0.0583	29.4
合 成 VII	23	0.0202	31
	43	0.0266	
	63	0.0317	

第 7 表 アムモニアモル分率の時間変化
温 度： 492°C

実 験 番 号	反 応 時 間 t (min)	アムモニアモル分率 x	全 圧 (atm)
合 成 VI	0	0.0177	31
	2	0.0195	
	22	0.0286	
	42	0.0324	
	62	0.0345	
	82	0.0343	30.2
分 解 VII	0	0.0533	29.5
	12	0.0499	
	32	0.0450	
	52	0.0417	
	72	0.0432	
	112	0.0396	
	152	0.0390	29.0

ここで実験 I と実験 III の実測点は一致しているのでこの期間中触媒の活性に変化がないことを保証出来る。又更に実験 IV と実験 VIII の間にも同様な事を確かめている。最後に 450°C に戻つて触媒の活性を調べる実験はしなかつたが、以上の結果からこの実験の全期間中触媒の活性に変化なしとして差支えなからう。

6. ガスの洩れに対する補正

第5表より第7表に至る各表の全圧の項に注目すれば、合成及び分解の何れの場合に就いても、これが減少していることが判る。特に全圧が反応の進行と共に当然増えるとしなければならぬ分解側の実験に於いてさえも矢張り減少している。この現象は明かに装置からのガス洩れに歸しなくてはならない。ガス洩れに対する補正のため、 r_1 及び \bar{p} 。決定の実験を終えた後、同じ触媒及び同じ温度で平衡組成のアムモニア及び 1:3 ガスを R_1 に導き入れ時間の経過と共に P_1 によつて全圧を読み、同時にアムモニアのモル分率をも分析していつた。第8表はこれ等の観測の内 450°C に於ける実測値を示す。

第8表 装置からのガス洩れ
温 度： 450°C アムモニアモル分率 (計算値)： 0.060

時 間 t (min)	全 圧 (atm)	アムモニアモル分率 x
0	30.6	0.0611
30	30.5	0.0605
60	30.3	0.0597
90	30.2	0.0608
120	30.0	—
150	30.0	0.0603
180	29.8	0.0593
210	29.6	0.0602
240	29.5	0.0602

この表から分る様に x は実験誤差内で殆んど一定値を示し、全圧が徐々に減少している。この結果は次式により表わされる。

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_x = kP \quad (19. P)$$

ここに

$$k = (1.54 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad 450^\circ\text{C} \quad (19. k. a)$$

更に同じ観測を 475°C 及び 492°C で行い、次の結果を得ている。

$$k = (1.64 \pm 0.09) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad 475^\circ\text{C} \quad (19. k. b)$$

$$k = (1.71 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad 492^\circ\text{C} \quad (19. k. c)$$

これ等の実験についても x は一定なる結果を得ているが一般的には各成分ガスの洩れの速度が異なること、及び化学反応による x の移動は計算によつて実験誤差内にあることが分つて

いる*)。従つて実験結果から種々の成分は均等に洩れていることになる。

以上の結論によりアムモニア分圧の増す速度は次式で表わされる。

$$\frac{d(Px)}{dt} = V_s - kPx \quad (20. x)$$

又一方全圧の増す速度は

$$\frac{dP}{dt} = -V_s - kP \quad (20. P)$$

となる。ここに V_s は (1) の化学量論的關係即ち全成分ガスのモル数がアムモニアの増すにつれて減少する事により負号を持つている。(20) から dP/dt を消去すれば次の關係が成り立つ。

$$P \frac{dx}{dt} = (1+x) V_s$$

この式は (15. x) がガス洩れのある場合でも尚且つ成立することを示している。同じことは (14. V) についても云えるから、(15. x) 及び (14. V) から導かれた (16) も当然成立しなくてはならない。ここで平衡にあるアムモニアモル分率が丁度 x_e なる値を取つている時間を t_e として置こう。かくして (16) の右辺を x_e 及び t_e の近傍で展開し、二次以上の項を無視すれば

$$\dot{x} = -r_1(x-x_e) - r_1r_t(t-t_e) \quad (21. x)$$

ここに

$$r_1 = \frac{2}{\nu(r)} \frac{\bar{R}_e}{P_e} \frac{1+3x_e}{x_e(1-x_e)} \quad (21. a)$$

$$r_1r_t = \frac{2}{\nu(r)} \frac{\bar{R}_e}{P_e} (1+x_e) k \quad (21. b)$$

更に (21. x) を積分して次式を得る。

$$x - x_e = -r_1 \left(t - t_e - \frac{1}{r_1} \right) + C'e^{-r_1(t-t_e)}$$

或は

$$\log \left| x - x_e + r_1 \left(t - t_e - \frac{1}{r_1} \right) \right| = -r_1 t + \text{const} \quad (22. x)$$

ここに C' は積分恒数を示し、 r_1 は (21. b) によつて次の内容を持つ。

$$r_1 = \frac{x_e(1-x_e^2)}{1+3x_e} k \quad (22. b)$$

一方 (20) から V_s を消去すれば

*) 第9表で示す $x_e=0.0596$ (29.5 気圧) を (14. e) に代入して K' を求め、その値を使つて第8表の初圧 30.6 気圧に於ける x_e を計算すれば 0.0612 を得る。 x_e を時間 t の直線函数として

$$x_e = x_{e,0} + at$$

(17. x) を積分すれば次式を得る。

$$x = x_0 e^{-r_1 t} + at + \left(x_{e,0} - \frac{\alpha}{r_1} \right) (1 - e^{-r_1 t})$$

第8表により $x_{e,0}=0.0612$, $x_e=0.0596$, $t=240$ とすれば $\alpha = -0.67 \times 10^{-5} \text{min}^{-1}$ となる。この値を上式に代入し、更に第9表より $r_1 = 2.86 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ を借りて x を計算すれば、最初の値 0.060 から 240 分後の 0.0601 に僅かに単調に増加する。然しこの程度なら化学反応による x の変化を無視出来る。

$$\frac{dP}{P} + \frac{dx}{1+x} = -kdt$$

となり積分によつて

$$P(1+x) = Ce^{-kt}$$

を得る。特に P_e , x_e 及び t_e の値に対して

$$P_e(1+x_e) = Ce^{-kt_e} \quad (23)$$

が成立する。ここに $\log C$ は積分恒数を表わすものとする。従つて r_1 及び x_e の値は夫々の実測値に対して (22. x) 及び (23) を適用し最小自乗法によつて求まる。それには先ず (23) の P_e を後述する \bar{P}_e 決定の実験に選んだ平均の全圧 29.5 気圧に取る。

その実算は次のようにして行なつた。先づ (22. x) の左辺の対数項にある $r_1 \left(t - t_e - \frac{1}{r_1} \right)$ を無視して x_e 及び r_1 の近似値を求め更に $P(1+x) = Ce^{-kt}$ に各実験の一組づつの数値 P , x , t 及び k を代入し、算出された C を x_e , r_1 及び P_e と組み合せて (23) から t_e の近似値を、 x_e , k の数値を用い (22. b) から r_1 の近似値を求めて置く。次いで上記四つの近似値にダッシュを付けて

$$\begin{aligned} r_1 &= r_1' + \Delta r_1, & x_e &= x_e' + \Delta x_e \\ t_e &= t_e' + \Delta t_e, & r_1 &= r_1' + \Delta r_1 \end{aligned} \quad (24)$$

と書き直し (22. x) を Δr_1 , Δx_e , Δt_e 及び Δr_1 に就いて展開すれば次の式を得る。

$$\begin{aligned} \log \left\{ x - x_e' + r_1' \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right) \right\} - \frac{1}{x - x_e' + r_1' \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right)} \left\{ \Delta x_e - \Delta r_1 \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right) \right. \\ \left. + r_1' \Delta t_e - \frac{r_1'}{(r_1')^2} \Delta r_1 \right\} = -r_1' t - \Delta r_1 t + \text{const} \end{aligned}$$

ここで Δr_1 及び Δt_e を (22. b) 及び (23) によつて次の通り書き表わし

$$\begin{aligned} \Delta r_1 &= k \frac{1 - 3(1 + 2x_e')x_e'^2}{(1 + 3x_e')^2} \Delta x_e \\ \Delta t_e &= -\frac{\Delta x_e}{k(1 + x_e')} \end{aligned}$$

上式に代入して次式を得る。

$$\begin{aligned} \log \left\{ x - x_e' + r_1' \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right) \right\} + \frac{1}{x - x_e' + r_1' \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right)} \\ \left[\left\{ -1 + k \frac{1 - 3(1 + 2x_e')x_e'^2}{(1 + 3x_e')^2} \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right) + \frac{r_1'}{k(1 + x_e')} \right\} \Delta x_e + \left\{ t(x - x_e') \right. \right. \\ \left. \left. + r_1' t \left(t - t_e' - \frac{1}{r_1'} \right) + \frac{r_1'}{r_1'^2} \Delta r_1 \right\} \Delta r_1 \right] = -r_1' t + \text{const} \end{aligned}$$

かくして最小自乗法により上式の直線関係から Δx_e 及び Δr_1 を求めて (24) により近似値に加え合わせ、次にこの数値を再び近似値として (24) と同様な式を置いて前記計算を行い第 2 回目の Δx_e 及び Δr_1 を求め、これ等の絶対値が充分小さくなる迄繰り返す。

第 9 表にかくして求めた r_1 及び x_e の最確値と夫々の確率誤差を附して示す。表中 x_e の行で括弧の中の数値は Haber の次の実験式から算出したものである。

$$\log K_P = 2098.2/T - 2.509 \log T - 1.006 \times 10^{-4} T + 1.859 \times 10^{-7} T^2 + 2.10$$

又第 5 図 (b) は r_1 及び x_e を求める基礎となつている直線関係を示し、上部及び下部の諸点は

夫々分解及び合成側の実測値を表し、特に両者が重複しない様に縦軸左右のスケールでずらしてある。なお 100 分未満の実測点は上記計算の出発点となつている展開式 (21) を満足しないため省略してある。

以上の計算方式に従つて合成及び分解の両側から別々に得られた r_1 及び x_e の値は第 9 表に示した通り互いに一致し、更に x_e は Haber の実験式から得られるものともよく合つている。

第 9 表 r_1 及び x_e の 値

温 度		450°C	475°C	492°C
r_1 ($\text{min}^{-1} \times 10^3$)	合 成	2.85±0.14	10.80±0.65	18.9±3.0
	分 解	2.94±0.64	9.86±0.25	17.3±4.0
x_e (モル分率)	合 成	0.0597±0.0006	0.0472±0.0007	0.0379±0.0008
	分 解	0.0572±0.0024	0.0468±0.0003	0.0387±0.0009
	(Haber)	(0.0606)	(0.0452)	(0.0385)

7. 重窒素交換による x_e の決定

前述の実験 II の操作と同じく、先ず R_2 内に、1:3 ガスと、モル分率 0.06 の重窒素アムモニア (約 4% N^{15} 原子率) とを 44.5 気圧で加えさせて置く。一方実験 II を終えた後、温度を 450°C に保つたまま R_1 に残存するガスを 1 気圧まで放出する。次いで前述の前処理を行なつてから再び R_1 を 1 気圧にし、ここへ上記混合ガスを導入し 30 気圧とした。

前処理後 R_1 を 1 気圧にしてから上記混合ガスを 30 気圧で導入する迄約 15 分経過している。従つて R_1 内の 1:3 ガスが、この操作時間内で既に (1) の平衡に達しているものとすれば、この中に含まれるアムモニア分率は 0.002 となる。この組成のガスに上記混合ガスが加えられて 30 気圧の圧を示すからアムモニア分率は

$$\frac{0.002 \times 1 + 0.060 \times 29}{30} = 0.0581$$

となる。又 R_1 内に 1 気圧の 1:3 ガスだけがある場合は 0.0580 となる。従つて R_1 内に 1 気圧の 1:3 ガスがあつても、含まれているアムモニアは最大この程度であるので、この操作による重窒素アムモニアの稀釈は問題にしないでよい。

かくして 3 乃至 4 時間の反応後、 R_1 内の混合ガスをビュレット A の代りに稀硫酸を入れたトラップに約 5 分間全圧が 2 気圧低下する迄通してアムモニアを固定し、 N^{15} 原子率 Z^{NH_3} 1 回測定を試料とした。又残りの N^{15} アムモニアは回収後精製して再び 4% の N^{15} 原子率のもの

第 10 表 Z の測定値と律速段階の化学量数 $\nu(r)$ の値

温度: 450°C 全圧: 30~29 atm r_1 : $(2.86 \pm 0.14) \text{min}^{-1} \times 10^{-3}$ x_e : (0.596 ± 0.0006)

$Z_0^{NH_3}$ (%)	Z^{NH_3} (%)	$Z_{\infty}^{NH_3}$ (%)	t (min)	$\nu(r)$
3.74±0.01	2.56±0.02	0.765±0.001	240	1.58±0.17
3.50±0.03	2.08±0.04	0.738±0.002	240	2.25±0.23
4.31±0.02	3.14±0.01	0.829±0.002	180	1.70±0.18
4.44±0.02	2.94±0.03	0.844±0.002	180	2.24±0.23

を調製し後の実験に用いた。次いで前述の前処理を行い、順次に同じ操作を4回繰り返した。なお各試料の N^{15} 原子率は科研の杉本氏に委託してマススペクトロメータで測定して載いた。

第10表は $450^{\circ}C$ 、圧力30乃至29気圧に於けるこの結果を示す。

以上の実測値より次式を用いて $\bar{\rho}_e$ を決定した。

$$\bar{\rho}_e = P_e^{NH_3} \frac{2P_0^{N_2}}{P_0^{NH_3} + 2P_0^{N_2}} \frac{1}{t} \log \frac{Z_0^{NH_3} - Z_{\infty}^{NH_3}}{Z^{NH_3} - Z_{\infty}^{NH_3}} \quad (25)$$

ここに

$$Z_{\infty}^{NH_3} = \frac{P_0^{NH_3} Z_0^{NH_3} + 2P_0^{N_2} Z_0^{N_2}}{P_0^{NH_3} + 2P_0^{N_2}} \quad (26)$$

添字0は $t=0$ に於ける値を、 Z^{NH_3} は反応後のアムモニア中の N^{15} 原子率を夫々示す。(25) は次に示すようにガス洩れのある場合にも成立つ。

今一定容量の反応器内にある N^{15} アムモニアの全量を $P^{NH_3} \times Z^{NH_3}$ で表わせば N^{15} アムモニアの減少速度は $-\frac{d}{dt} (P^{NH_3} Z^{NH_3})$ となる。又 $\bar{\rho}$ 及び $\bar{\rho}_e$ を定常的に進行するアムモニア合成の前向及び逆向の速度とし $k P^{NH_3} Z^{NH_3}$ をガス洩れによるアムモニアの逸散とするならば次式の如く書き表わせる。

$$-\frac{d}{dt} (P^{NH_3} Z^{NH_3}) = \bar{\rho} Z^{NH_3} + k P^{NH_3} Z^{NH_3} - \bar{\rho} Z^{N_2}$$

或いは(20. a)及び(14 NH₃)に従い $\bar{\rho} - \bar{\rho}_e = V$ なる関係を用いれば

$$\frac{dZ^{NH_3}}{dt} = \frac{\bar{\rho}_e}{P^{NH_3}} (Z^{N_2} - Z^{NH_3}) \quad (27)$$

一方各成分が同じ速度で洩れることから反応器内の N^{15} の全量は

$$-\frac{1}{q} \frac{dq}{dt} = k$$

従つて

$$q = q_0 e^{-kt}$$

又アムモニア及び窒素の分圧も同様にして

$$P^{NH_3} = P_0^{NH_3} e^{-kt}, \quad P^{N_2} = P_0^{N_2} e^{-kt}$$

さて q を次の如く取れば

$$q = P^{NH_3} Z^{NH_3} + 2P^{N_2} Z^{N_2}$$

上記四式より次の関係が成り立つ

$$P_0^{NH_3} Z^{NH_3} + 2P_0^{N_2} Z^{N_2} = P_0^{NH_3} Z_0^{NH_3} + 2P_0^{N_2} Z_0^{N_2} \quad (28)$$

次に(27)及び(28)から Z^{N_2} を消去して(26)式の関係を用いれば

$$\frac{dZ^{NH_3}}{dt} = \frac{\bar{\rho}_e}{P^{NH_3}} \left(\frac{P_0^{NH_3}}{2P_0^{N_2}} + 1 \right) (Z_{\infty}^{NH_3} - Z^{NH_3}) \quad (29)$$

或は積分によつて

$$\log \frac{Z_0^{NH_3} - Z^{NH_3}}{Z_{\infty}^{NH_3} - Z^{NH_3}} = \left(\frac{\bar{\rho}_e}{P^{NH_3}} \right) t \left(\frac{P_0^{NH_3}}{2P_0^{N_2}} + 1 \right)$$

ここに

$$\left(\frac{\bar{\rho}_e}{P^{NH_3}} \right) = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{\bar{\rho}}{P^{NH_3}} dt$$

即ち、反応中の $\bar{\rho}/P^{NH_3}$ の時間平均を示す。この実験は全圧29.5気圧に於ける平衡組成のガスで行なわれたから、

\bar{p}_e/P^{NH_3} は平均の全圧 29.5 気圧に於いては $\bar{p}_e/P_e^{NH_3}$ と等しくなければならない。よつて前者の時間平均 (\bar{p}_e/P^{NH_3}) を $\bar{p}_e/P_e^{NH_3}$ と等置することにすれば、(25) の \bar{p}_e の表式が導かれる。

8. 律速段階の化学量数 $\nu(r)$

律速段階の化学量数 $\nu(r)$ は第 9 表及び第 10 表で与えられた結果より (21. a) 及び (25) を用いて算出される。ここに (25) のアムモニア及び窒素の最初の分圧は (13) によつて全圧 30 気圧、アムモニアモル分率 0.058 として計算された値を、又 (21. a) の r_1 及び x_e には第 9 表に掲げられている 450°C の合成及び分解に於ける値を荷重平均したものを夫々取つている。 Z^{NH_3} はアムモニアの最初の分圧、 $Z_0^{NH_3}$ 及び N^{15} 自然含量 0.38% の $Z_0^{N_2}$ 等を (26) に代入して求めた。

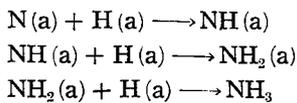
第 10 表の最後の列に上記計算によつて求めた化学量数 $\nu(r)$ を、更にこれに伴なう確率誤差を附記して置いた。これ等の $\nu(r)$ の荷重平均は 1.86 ± 0.10 となる事から $\nu(r) = 2$ とされる。

但しこの結論には第一部に於けると同様に、

(A) 観測している諸反応が触媒面で起る純粋の化学反応によつて支配されている。

(B) (1) の反応及び逆反応によつて重窒素交換が起る。

が満足されることが必要条件である。第 9 表の r の対数 $\log r_1$ は絶対温度の逆数と直線関係をなし、その傾き $\frac{d \log r_1}{d(1/RT)}$ は 48 Kcal となつている事から第一部の場合と同じ推論によつて (A) が満たされる。又同位元素交換が (1) の反応及びその逆反応と同時に他の任意の反応についても起るとすれば、実測値より求めた \bar{p}_e はこれ等各反応によつて来るものの和になるからアムモニア合成の律速段階の化学量数 $\nu(r)$ は 2 より小さくなる筈である。そうすると $\nu(r) = 1$ の場合のみ可能になるが、そうするとアムモニア合成反応は、実験した全ての状況を通じ、 \bar{p}_e に他の反応と同額だけ貢献していることになる。然しこのようなありそうにない場合を除けば、 $\nu(r) = 2$ であるから 29.5 気圧の圧力下に於いてもアムモニア合成反応の律速段階が次の素反応の内のいずれかである事を結論出来る。



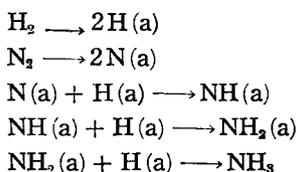
要 約

不均一系アムモニア合成反応



の律速段階の化学量数 $\nu(r)$ の決定を温度 450°C、圧力 29.5 気圧に於いて工業用触媒 (二重促進剤入り) 存在下で次の方法に従つて行なつた。化学量数の一般理論に従い、静止的に先ず平衡附近に於いてアムモニア合成及び分解の定常反応速度を実測し、一方平衡に於いて N^{15} を使い前向きを決定し、両者の結果より $\nu(r)$ を求めた。

その結果 $\nu(r) = 2$ を見出し、上記反応が次の一連の素反応から成り立つてゐるとして



最後の三つの素反応の内いずれかが律速段階となつていと結論した。

総 括

以上第一部、第二部の両結果から全圧が常圧又は 29.5 気圧の何れの場合にも、(2. iii) のいずれかが律速段階である事が結論される。然しアムモニア合成工業の実装置では更に 10 数倍の圧力下で操業している。この場合にも以上の結論が成立つか否かは一応問題である。将来技術的困難が打開出来れば、実装置と同じ条件に於いてこの問題を調べたい。

む す び

この報告を終えるに当り、第一部及び第二部の研究を終始御指導下さった北大触媒研究所堀内教授に深甚なる感謝の意を表す。

なお、第二部の高圧に於ける実験を進める際に、熱心に協力して下さい下さった北大工学部の小林助教授、並に実験装置を快く提供して下さい下さった北大工学部岡本教授に厚く感謝する。