



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アムモニア合成觸媒に関する研究：第I報. アムモニア高壓合成反應に就いて
Author(s)	小林, 晴夫; Kobayashi, Haruo; 久保田, 宏 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 118-134
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40476
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_118-134.pdf



アムモニア合成觸媒に関する研究

第 I 報

アムモニア高壓合成反應に就いて

小林 晴 夫

久保田 宏

(昭和25年10月31日)

Studies on the Synthetic Ammonia Catalysts

I.

Kinetics of Ammonia Synthesis at High Pressure

Haruo Kobayashi

Hiroshi Kubota

Abstracts

The synthetic rates of NH_3 were measured over several commercial Fe catalysts at temp. $400\sim 525^\circ C$ under press. $31.4\sim 101.1$ atm.

Analysing the results, we found a rate equation as follows;

$$mv_0 = \frac{k}{(Px)^\gamma} \left\{ P^2 (1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\}, \quad 0 < \theta_{NH_3} \leq 1$$

Where; mv_0 : synthetic rate of NH_3 in unit volume of catalyst bed.

P : total pressure

x : mol fraction of NH_3

K_p : equilibrium const. at const. pressure

k : rate const.

γ : characteristic const. for each catalyst, $\gamma \leq 1$.

θ_{NH_3} : fraction of the surface covered by adsorbed NH_3

Using this rate equation, apparent activation energies of synthesis E were calculated respectively. In consideration of the variation of E with γ , it was concluded that the value of γ is controlled by the effectiveness of a promotor K_2O .

§1. 緒 言

工業的に NH_3 を合成する場合其の生産能率を支配する要素は多々あるが、其中でも觸媒の活性は重要な一つの要素である。従來觸媒の活性を或特定の溫度、壓力、流速の下に於ける NH_3 合成率其のものを以て表はす試験方法が屢々用いられて居るが、其の様な方法の合理性如何に就ては充分な検討がなされて居るとは言へない。更に又、實際の工業反應條件に於ける觸媒の活性を知る爲の他の簡単な而も合理的な方法も確立されて居ない。生産工場に於ては、其の工場独自の一定の方式に従つて觸媒を製造し、或は他工場から觸媒を購入して、別に其の觸媒の活性を検べる事なく直ちに合成に用いて居るのが現状である。従つて現在使用する觸媒の活性を知る爲にも、又更に一步進んで觸媒の活性を現在以上に向上させる爲の基礎としても、工業反應條件に於ける觸媒の活性を明確に把握する必要がある。

此の爲に著者等は先ず第一段階として、100 atm 迄の合成試験装置に依り、高壓に於ける NH_3 合成反應速度を解析的に求めた。従來高壓に於ける NH_3 合成反應の速度論的解析を行つた例は比較的少く、僅かに Temkin¹⁾, Emmett²⁾, 進藤³⁾, 内田⁴⁾ 等の例があるにすぎない。著者等は進藤氏が最近提出された新しい解析方法を採用したが、此の方法は、反應機構の如何を問はずに直接反應速度の絶対値を求め得る特徴を有し、當面の目的に適合する許りでなく、更に新らしい反應装置の設計或いは反應装置の最適操業條件の検討に有力な資料を與へる事が出来る。吾々は更に同氏の方法を用いて之等の反應速度を、溫度、壓力、ガス組成の函數として表はす一般的な反應速度表式を求め、それから觸媒の特性を検討した。

§2. 實 験 装 置

NH_3 合成用小型高壓試験装置に就ては、Larson⁵⁾, Tour⁶⁾, 等の詳細な研究がある。吾々の用いた装置も大體其等に準據して製作した。その系統圖を第一圖に示す。

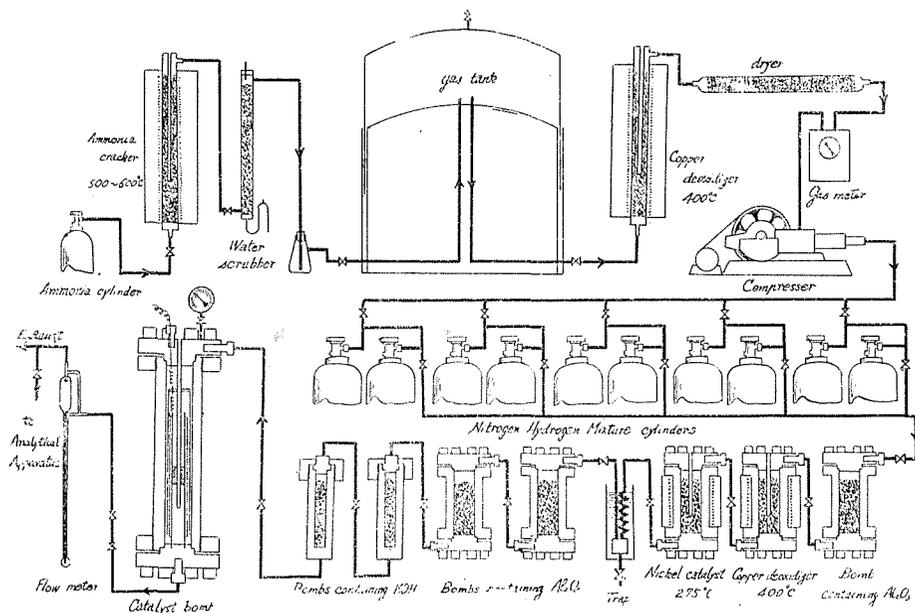
試験装置は大別して、合成用原料ガス製造装置、高壓精製並びに合成装置、及び分析装置の三つに分けられる。

a) 原料ガス製造装置

合成用原料ガスとして NH_3 分解ガスを用いた。先ず、 NH_3 ガスは鐵觸媒を充填した分解器 (溫度 $500^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$, $l = 1.5m$, $\phi = 5cm$) を通して殆ど 99.5% 迄分解し、 $H_2 : N_2 = 3 : 1$

- 1) Temkin & Pyzhev: Acta Physicochim. (U. R. S. S.) 12 327 (1940)
- 2) P. H. Emmett & K. S. Kummer: Ind. Eng. Chem. 35 677 (1943)
- 3) 進藤益男: 北大工學部彙報・第3號 113 (1949)
- 4) 内田熙, 倉石迪夫, 栗田穰: 日本化學會第3回年會講演 (1950)
- 5) Larson, Brooks: Chem & Met. Eng: 26 555 (1922)
- 6) R. S. Tour: ibid. 26 588 (1922)

の混合ガスを生成する。之を更にランツヒ環を充填した水洗塔 ($l = 1.5\text{m}$, $\phi = 5\text{cm}$) に導き未



第 1 圖 合成試験装置系統圖

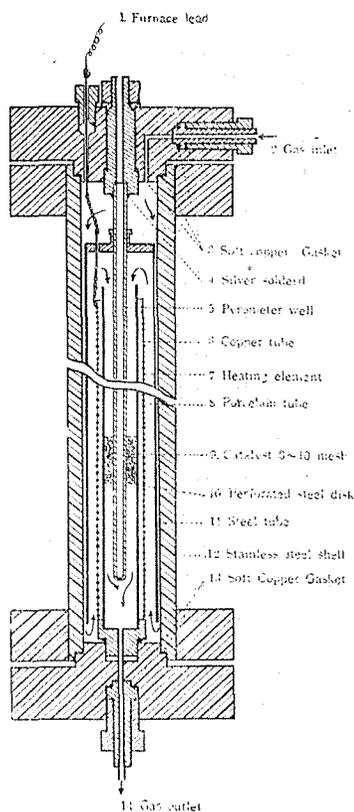
分解の殘溜 NH_3 を除去した後ガスタンクに貯へる。原料ガスは Cu 網を入れた精製器 (約 400°C)、活性アルミナを充填した乾燥器、ガス流量計を通した後高圧ガス容器に壓縮貯藏する。高圧ガス容器として H_2 ポンペを 2 本 1 組にしたものを 5 組並列に用いた。合成に際しては其の内 1 組乃至數組を同時に用い、残りの組には同時に絶へず壓縮機からの充填が行へる様に配管した。

b) 高壓精製並びに合成装置

高圧ガス容器に貯へた合成用原料ガスは減壓弁で壓力並びに流速を調節して、先ずフェルト及び活性アルミナを充填した豫備乾燥管を通し、特に壓縮機よりの油のミスト、配管内の塵等を濾過、吸着した上豫備乾燥し、次いで微量の O_2 と CO を還元分離する爲に Cu 網入精製管 (約 400°C) と N_2 觸媒⁷⁾ 充填の精製管 (約 $300\sim 330^\circ\text{C}$) を順次通す。更に凝縮器で生成水分を凝縮分離し、なほ殘溜する水分を活性アルミナ及び固態 KOH を充填した乾燥管を夫々 2 本宛通して完全乾燥する。ガスの乾燥度は、液體空気で冷却したガラス製蛇管を毎時 4l の流速で 30 分流した時凝縮水分の痕跡も認められない程度を以て良しとした。

反應管は第 2 圖に示す如き構造を有する内熱式二重熱交換型である。此の反應管は内熱式であるから溫度の測定に當つてその變化の時間的ずれが小さく恆溫調節に甚だ有利であり、且熱交換型である爲に觸媒層の溫度勾配を減ずるのにも有利であつた。用いた觸媒は 8~10 ヲツ

7) Larson, Newton & Harkins: Chem & Met. Eng. 26 493 (1922)



第 2 圖

シユ, 2.5c.c. で層の厚さ 12mm, 常に反応管温度分布の出来る丈均一な場所に位置せしめる様に注意した。觸媒層の温度分布は, 温度, 壓力, 流速等の合成条件に依つて異つて来るが通常 1°C 位であつた。反応管を出たガスは生成 NH_3 の濃度が高い場合には液化しない程度に加熱した。反応管を出たガスは減壓弁で常壓に落とし, 流量計で流量を測定した*。

c) 分析装置

流量計を通過したガスの一部を吸収管に導き 0.1 N. H_2SO_4 を用いて生成 NH_3 を吸収分離して, 残りのガスを Gasvolume Compensometer⁸⁾ に導いて, N. T. P. に補正した値として読みとつた。 NH_3 の中和に要した H_2SO_4 量と此の読みとから NH_3 濃度を求めた。

§ 3. 實驗方法

反應速度の測定は流動法に依り, 各種の温度, 壓力の下に於て空間速度 (S. V.) を變化せしめて行つた。壓力の調節は主として合成管直前の精密調節弁により, $\pm 0.1\text{atm}$ の範圍で一定に保つた。反應温度の測定はアルメルクロメル熱電對を用い, ポテンシヨメーターに依つて測定した。反應温度は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範圍内で一定に保つた。熱電對は毎月 1 回その變動に對する補正を行つた。

合成を始める前に先ず合成原料瓦斯を用いて觸媒の還元を行う。その條件は S. V. 10,000, 壓力 30atm, 温度は 350°C で 5hrs, 375°C で 1hr, 400°C で 3hrs, 450°C で 50hrs, 更に 475°C で 24hrs である。此の様に還元した觸媒は一連の實驗期間中 (10~20日間) 再現性のある合成率を示した。

§ 4. 實驗結果と其の解析

合成に用いた觸媒は何れも國産の工業用熔融鐵觸媒で, Al_2O_3 及び K_2O によつて二重に助觸されたものである。今, No. 9, No. 3, No. 2. 及び No. 9 + K_2O ** の四種に就ての合成結果を第 1~4 表に示す。表中 x は出口ガス中の NH_3 モル分率, $1/N_0$ は S. V. に逆比例する數 (後述) である。

* H_2, N_2 混合ガス中の NH_3 含量を考慮して流量計の讀みの補正を行つた。

8) R. S. Four; 前出

** No. 9 を 10% KOH 水溶液に一晝夜浸した後溶液をよく切つて 110°C で 5hrs 乾燥したもの。

第 I 表 觸媒 No.9

atm.	S. V.	400°C		425°C		450°C		475°C		500°C		525°C	
		x	l/N_0	x	l/N_0								
31.4	$\times 10^3$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^3$										
	5	4.27	16.70	5.18	16.53	5.05	16.56	4.45	16.66	3.58	16.79		
	7	(3.82)	12.00			(4.75)	11.88						
	10	3.26	8.44	4.07	8.38	4.41	8.35	4.18	8.36	3.52	8.42		
	15	2.66	5.64	3.43	5.60	3.92	5.57	3.92	5.57	3.46	5.59		
	20	2.30	4.25	3.03	4.22	3.58	4.20	3.72	4.19	3.32	4.21		
	25	2.04	3.40	2.76	3.38	3.32	3.36	3.58	3.35	3.20	3.36		
61.3	5	6.17	16.39	(7.87)	16.15	8.51	16.03	8.50	16.11	6.64	16.32		
	7					(7.96)	11.53			6.50	11.69		
	10	4.59	8.34	(6.18)	8.20	7.15	8.13	7.53	8.12	6.38	8.20		
	15	3.68	5.59	(5.06)	5.50	6.12	5.45	6.60	5.43	6.13	5.45		
	20	3.10	4.21	(4.39)	4.16	5.48	4.12	6.11	4.10	5.93	4.11		
101.1	5	7.77	16.17	10.20	15.78	11.49	15.60	(11.37)	15.61	(10.24)	15.78		
	7	6.66	11.68	9.10	11.40	10.59	11.16	(10.72)	11.17	(10.02)	11.27		
	10	5.55	8.19	7.68	8.11	9.41	7.97	9.90	7.96	9.56	7.96	8.25	8.05
	15	4.32	5.48	6.18	5.45	7.92	5.36	8.75	5.31	8.95	5.31	7.99	5.36
	20	3.52	4.17	5.33	4.13	7.01	4.06	7.92	4.01	8.31	4.01	7.70	4.04
	25	2.93	3.35	4.74	3.11	6.27	3.25	7.32	3.22	7.81	3.22	7.40	3.23

第 2 表 觸媒 No.3

atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C		525°C	
		x	l/N_0								
31.4	$\times 10^3$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^3$								
	10	5.77	7.65	5.16	7.66	4.38	7.75	3.50	7.80		
	15	5.15	5.11	5.80	5.12	4.25	5.15	3.45	5.20		
	20	4.70	3.85	4.70	3.85	4.16	3.83	3.40	3.86		
	25	4.33	3.10	4.45	3.09	4.03	3.10	3.35	3.12		
61.4	10	9.68	7.36	9.60	7.36	8.24	7.45	6.65	7.58		
	15	8.50	4.96	3.75	4.95	7.93	4.99	6.56	5.05		
	20	7.67	3.75	8.04	3.73	7.63	3.75	6.46	3.79		
	25	7.07	3.02	7.55	3.00	7.30	3.01	6.36	3.03		
	30	6.56	2.52	7.11	2.51	6.38	2.515	6.25	2.53	5.66	2.545
	40	5.82	1.907	6.46	1.894	6.54	1.893	6.00	1.904	5.52	1.912
	50	5.22	1.533	5.91	1.524	6.12	1.52	5.75	1.528	5.43	1.53

atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C		525°C	
		<i>x</i>	<i>l/N₀</i>								
101.1	10	13.70	7.10	13.76	7.10	12.27	7.19	10.31	7.31		
	15	12.00	4.80	12.69	4.78	11.87	4.81	10.29	4.88		
	20	10.81	3.64	11.64	3.46	11.21	3.47	10.02	3.51		
	25	9.75	2.94	10.84	2.92	10.71	2.92	9.84	2.94		
	30	8.93	2.47	10.17	2.44	10.27	2.44	9.60	2.45	8.22	2.48
	40	7.83	1.87	9.12	1.84	9.56	1.84	9.07	1.85	8.09	1.82
	50	4.85	1.51	8.31	1.49	8.83	1.48	8.67	1.49	7.91	1.52

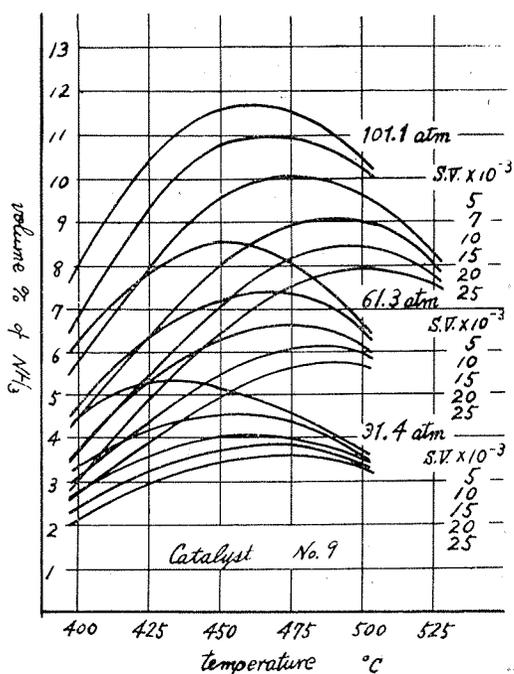
第 3 表 觸媒 No. 2

atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C		525°C		550°C	
		<i>x</i>	<i>l/N₀</i>										
31.4	$\times 10^3$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^3$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^3$								
	20	3.82	3.88	4.02	3.88	3.92	3.88	3.32	3.90				
	30	3.29	2.60	3.66	2.60	3.56	2.60	3.12	2.61				
	50	2.62	1.524	2.94	1.53	2.93	1.57	2.72	1.572				
	70	2.03	1.13	(2.40)	1.124	2.56	1.123	2.47	1.123				
	110	1.71	0.72	2.04	0.718	2.15	0.717	2.10	0.713				
	61.3	20	6.30	3.80	6.88	3.78	6.74	3.78	6.17	3.80	5.22	3.83	
30		5.32	2.55	5.96	2.54	6.14	2.535	5.72	2.54	5.02	2.56		
50		4.25	1.55	4.90	1.54	5.19	1.54	5.02	1.54	4.60	1.543		
70		3.52	1.13	4.06	1.107	4.45	1.103	4.49	1.102	4.16	1.106		
110		2.84	0.713	3.32	0.710	3.67	0.707	3.81	0.705	3.65	0.707		
101.1	20	8.30	3.72	9.42	3.68	9.80	3.67	9.27	3.69	8.18	3.83	6.73	3.78
	30	7.00	2.515	8.06	2.49	8.66	2.48	8.50	2.48	7.70	2.50	6.55	2.525
	50	5.40	1.53	6.34	1.52	7.13	1.506	7.40	1.503	6.97	1.51	6.12	1.52
	70	4.48	1.103	5.36	1.093	6.13	1.086	6.41	1.087	6.23	1.084	5.66	1.092
	110	3.67	0.707	4.40	0.701	5.04	0.698	5.48	0.695	5.41	0.695	5.13	0.696

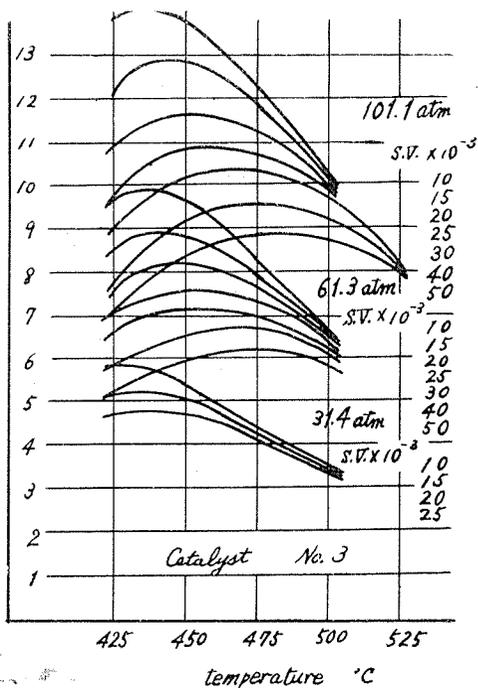
第 4 表 媒觸 No. 9 + K₂O

atm.	S. V.	400°C		425°C		450°C		475°C		500°C		525°C	
		<i>x</i>	<i>l/N₀</i>										
31.4	$\times 10^2$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^3$										
	20	2.68	3.94	3.16	3.91	3.55	3.90	3.60	3.90	3.24	3.91		
	30	2.12	2.63	2.60	2.62	3.02	2.61	3.23	2.60	3.00	2.61		
	50	1.59	1.587	1.96	1.582	2.37	1.593	2.63	1.572	2.64	1.572		
61.3	20	3.67	3.90	4.85	3.86	5.81	3.82	6.13	3.80	5.73	3.82		
	30	2.87	2.62	4.02	2.58	5.00	2.56	5.42	2.55	5.35	2.55		
	50	2.13	1.577	3.02	1.565	3.96	1.551	4.45	1.543	4.63	1.543		
101.1	20	4.33	3.87	6.35	3.80	7.70	3.75	8.57	3.72	8.67	3.72	7.79	3.75
	30	3.31	2.67	5.03	2.56	6.40	2.53	7.46	2.50	7.80	2.50	7.23	2.51
	50	2.36	1.574	3.74	1.555	4.94	1.537	5.95	1.515	6.46	1.515	6.41	1.515

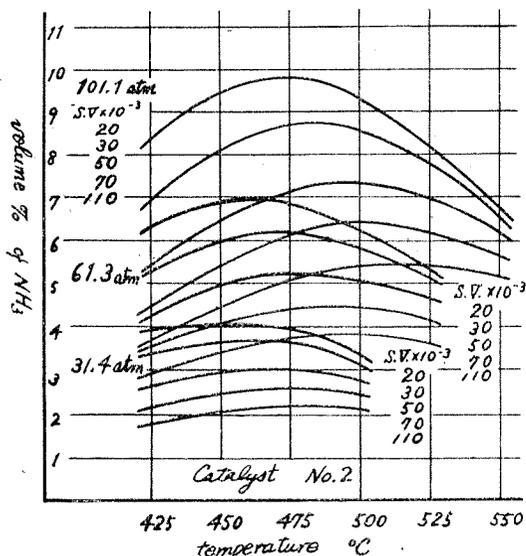
之を横軸に溫度,縦軸に NH_3 合成%を取つて等S.V.線圖として表はすと第3~6圖の如くなる。



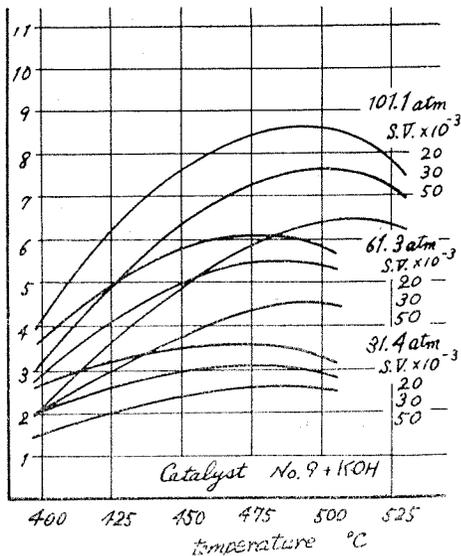
第3圖 觸媒No.9



第4圖 觸媒No.3



第5圖 觸媒No.2



第6圖 觸媒No.9 + K_2O

進藤氏は先に恒溫恒壓流動系接觸反應の反應速度の新しい解析方法を呈示した。それに依ると、斷面積の等しい圓筒型反應管に於て觸媒層内の物質收支の關係から次式が導かれる。

$$v_1 m v_0 - \frac{dN_1}{dl} = 0 \dots \dots \dots (1)$$

- ν_1 : 着目する反応 1 回によつて生成する生成物 1 の個數
- m : 觸媒充填層單位體積當りの活性點の數 $1/\text{cm}^3$.
- v_0 : 活性點 1 ヶ當りの反應速度 mol/sec .
- N_1 : 軸方向に垂直な充填層單位斷面を單位時間に通過する生成物 1 のモル數 mol/sec . cm^2 .
- l : 觸媒充填層の軸方向の長さ cm
- N_0 : 入口の單位斷面當り單位時間に送入する全反應物のモル數 mol/sec . cm^2 .
- y : N_1/N_0

mv_0 は觸媒充填層單位體積中の着目する反應の速度であり, $\nu_1 m v_0$ は同じく生成物 1 の生成速度である。 NH_3 合成反應の場合は $\nu_1 = 1$ であるから同時に mv_0 は NH_3 の生成速度である。以後 $\nu_1 = 1$ として取扱う。

(1) 式を變形し

$$mv_0 = \frac{dy}{d(l/N_0)} \dots\dots\dots (2)$$

入口流速即ち N_0 を種々に變へた實驗を恒溫, 恒壓に於て行ひ, 夫々の N_0 に對應する出口の y の値 y_e を測定し, l/N_0 對 y_e の圖を畫き圖式微分を行へば mv_0 を y の函數として求める事が出来る。此の方法は豫め問題として居る反應の機構を知らなくても, 直接 y の函數として反應速度の絶對値を得られる。

之より更に統計力學的に導かれた反應速度の一般表式を用いれば, 考へ得る各種の反應機構に對應する反應速度表式が導かれるから, 其内で上記の方法で求めた mv_0 と y の關係に最も良く適合するものを求めれば着目する反應の反應機構並びに反應速度表式が決定される。

之に對し, 従來の方法によると, 入口, 出口の y の値を y_0, y_e とすれば, (2) 式を積分し,

$$\int_{y_0}^{y_e} \frac{dy}{mv_0} = \frac{l}{N_0} \dots\dots\dots (3)$$

又 l/N_0 は S. V. との間次關係がある。

$$\frac{l}{N_0} = \frac{10^7 \times 8.971}{\text{S. V.}} \text{ cm}^2 \text{ sec/mol} \dots\dots\dots (4)$$

合成の場合には y_e よりも寧ろ NH_3 のモル分率 x_e を, 入口の S. V. よりも出口に於る空間速度 (S.V.) が用いられる。之等の間には夫々次の關係がある。

$$y = \frac{x}{1+x}, \quad dy = \frac{dx}{(1+x)^2} \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{1}{(\text{S. V.})} = \frac{1}{(\text{S. V.}) (1+x)} \dots\dots\dots (6)$$

故に (3) は次の如く書換へられる。

$$\int_{x_0}^{x_c} \frac{dx}{(1+x)^2 mv_0} = \frac{10^7 \times 8.071}{(S.V.)^2 (1+x)} = \frac{l}{N_0} \dots \dots \dots (7)$$

反應機構を假定すれば、 mv_0 を x の函數として表はし得るから

$$mv_0 = \vec{k} \cdot f(x) \dots \dots \dots (8)$$

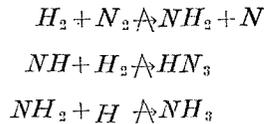
\vec{k} : 合成反應速度恒數

(7) 式を變形すれば

$$\int_{x_0}^{x_c} \frac{dx}{(1+x)^2 \cdot f(x)} = \frac{l}{N_0} \cdot \vec{k} \dots \dots \dots (9)$$

(9) の左邊は數式積分が困難な場合は圖式積分が用いられる。恒溫、恒壓の下で流速を變化して得られた測定値から (9) 式によつて \vec{k} の値を求め、其等が各流速について大體一致した値を與へれば初に假定した機構を正しいものとして採用する。進藤氏の提出した前者の方法を微分法、後者を積分法と呼ぶ事にする。

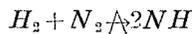
既に進藤氏⁹⁾ は、420°C, 450°C, 31.6~100atm, 入口組成 $H_2 : N_2 = 3 : 1$ に於ける Larson & Tour¹⁰⁾ の合成實驗結果を前記微分法により解析し、



の何れか、律速的であり、吸着した NH_3 によつて觸媒表面が蔽はれる割合 $\theta_{NH_3} \doteq 1$ と假定した場合の速度表式、

$$mv_0 = \vec{k} \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{3.079}{K_p} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

或いは、



なる反應が律速的であり、 $\theta_{NH_3} \doteq 1$ を假定した場合の速度表式、

$$mv_0 = \vec{k} \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{x}{P(1-x)^2} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

の二つの速度表式が最も良く實驗結果に適合する事を示した。

著者等は前記觸媒に對して得られた第1~4表に示す合成實驗の結果を上記兩解析方法を併用して解析した結果、用いた觸媒の全部について矢張り(10)なる速度表式が良い適合性を示した。以下第5~8表に(10)式に依り計算した \vec{k} の値を示す。表中 S は(9)式左邊の積分値を表はす。尙平衡に近い x の値に對しては誤差が大きくなるので計算を省略した。

9) 進藤益男: 北大工學部彙報 3 136 (1949)

10) Louson & Tour: Chem. Met. Eng. 26 II. 647 (1922)

表 5 表 媒觸 No. 9 $\theta_{NH_3} \approx 1$

atm.	S. V.	400°C		425°C		450°C		475°C		500°C		525°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k	S	k	S	k
	$\times 10^5$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$
31.4	5	3.85	2.30	7.60	4.60	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	2.81	(2.39)	—	—	8.46	(7.11)	—	—	—	—	—	—
	10	1.88	2.23	4.04	4.84	6.44	7.70	—	—	—	—	—	—
	15	1.21	2.14	2.61	4.65	4.36	7.85	6.43	1.16	—	—	—	—
	20	0.917	2.16	1.926	4.56	3.44	8.22	5.15	1.23	—	—	—	—
	25	0.732	2.16	1.55	4.61	2.80	8.35	4.49	1.34	—	—	—	—
	61.3	5	3.72	2.27	7.72	4.78	—	—	—	—	—	—	—
7		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10		1.923	2.31	4.20	5.12	7.29	8.97	—	—	—	—	—	—
15		1.256	2.25	2.63	4.82	4.70	8.62	7.55	1.39	—	—	—	—
20		0.856	2.09	1.92	4.60	3.54	8.61	5.82	1.42	8.25	2.00	—	—
25		0.644	1.91	1.52	4.55	2.84	8.60	4.73	1.44	6.86	2.08	—	—
101.1	5	3.48	2.15	6.41	4.07	11.40	7.55	—	—	—	—	—	—
	7	2.47	2.11	5.47	4.80	8.95	8.04	—	—	—	—	—	—
	10	1.66	2.03	3.62	4.45	6.55	8.23	9.49	1.19	—	—	—	—
	15	1.02	1.87	2.09	3.83	4.28	7.96	6.50	1.22	9.60	1.79	—	—
	20	0.662	1.59	1.63	3.96	3.16	7.80	4.86	1.21	7.22	1.80	9.20	2.28
	25	0.445	1.33	1.225	3.71	2.44	7.51	3.92	1.21	5.85	1.82	7.58	2.35

第 6 表 No. 3 $\theta_{NH_3} \approx 1$

atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k
	$\times 10^5$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$						
31.4	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	7.48	1.46	9.96	1.93	—	—	—	—
	20	5.82	1.55	8.09	2.10	8.91	2.33	—	—
	25	4.71	1.52	6.60	2.14	7.32	2.36	—	—
	61.3	10	—	—	—	—	—	—	—
15		—	—	—	—	—	—	—	—
20		7.23	1.93	—	—	—	—	—	—
25		5.85	1.94	—	—	—	—	—	—
30		4.88	1.94	7.18	2.86	9.55	3.80	—	—
40		3.64	1.91	5.45	2.86	7.29	3.84	8.67	4.55
50		2.82	1.84	4.33	2.84	5.83	3.83	7.78	5.09

atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k
101.1	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	15	10.79	2.24	—	—	—	—	—	—
	20	8.05	2.21	—	—	—	—	—	—
	25	6.41	2.18	9.60	3.28	—	—	—	—
	30	5.08	2.05	8.10	3.32	10.94	4.49	—	—
	40	3.80	2.06	6.10	3.30	8.50	4.61	10.20	5.51
	50	3.06	2.03	4.84	3.24	6.75	4.55	8.51	5.73

第 7 表 觸媒 No. 2 $\theta_{NH_3} \approx 1$

atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C		525°C		550°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k	S	k	S	k
31.4	$\times 10^3$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$										
	20	3.38	0.87	4.71	1.215	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	2.36	0.90	3.63	1.40	4.43	1.70	—	—	—	—	—	—
	50	1.38	0.90	2.02	1.29	2.42	1.545	2.78	1.77	—	—	—	—
	70	0.74	0.655	1.24	1.10	1.68	1.50	2.165	1.84	—	—	—	—
	110	0.541	0.755	0.85	1.18	1.05	1.46	1.178	1.66	—	—	—	—
61.3	20	4.39	1.155	6.45	1.705	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	2.95	1.16	4.42	1.74	5.90	2.33	—	—	—	—	—	—
	50	1.75	1.13	2.69	1.745	3.70	2.41	4.24	2.76	—	—	—	—
	70	1.175	1.055	1.70	1.54	2.48	2.24	3.07	2.78	3.20	2.90	—	—
	110	0.735	1.03	1.09	1.48	1.51	2.14	1.877	2.66	2.055	2.91	—	—
101.1	20	4.33	1.16	6.57	1.78	—	—	1.09	2.95	—	—	—	—
	30	2.94	1.17	4.48	1.80	6.30	2.54	7.94	3.20	—	—	—	—
	50	1.68	1.10	2.36	1.55	3.66	2.43	4.93	3.26	5.74	3.80	—	—
	70	1.15	1.15	1.76	1.61	2.52	2.32	3.245	3.01	3.87	3.57	—	3.91
	110	1.065	0.753	1.065	1.52	1.61	2.31	2.18	3.14	2.58	3.72	—	3.98

第 8 表 觸媒 No. 9 + K_2O $\theta_{NH_3} \approx 1$

atm.	S. V.	400°C		425°C		450°C		475°C		500°C		525°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k	S	k	S	k
31.4	$\times 10^3$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$										
	20	1.34	3.40	2.10	5.37	3.32	8.50	4.55	11.65	—	—	—	—
	30	0.803	3.05	1.36	5.20	2.12	8.13	3.22	12.4	3.69	1.45	—	—
	50	0.430	2.71	0.679	4.29	1.20	7.64	1.78	11.3	2.24	1.45	—	—
61.3	20	1.22	3.13	2.38	6.16	4.13	10.8	5.88	15.5	—	—	—	—
	30	7.19	2.73	1.58	6.15	2.82	11.0	4.19	16.4	5.44	2.13	—	—
	50	3.75	2.38	0.849	5.43	1.612	10.4	2.41	15.6	3.46	2.24	—	—
101.1	20	1.02	2.64	2.38	6.26	3.97	10.6	6.13	16.5	8.55	2.30	—	—
	30	0.585	2.25	1.45	5.67	2.56	10.1	4.12	16.5	5.85	2.34	7.15	2.85
	50	—	—	0.782	5.02	1.465	9.55	2.07	13.6	3.32	2.19	4.33	2.86

第5～8表について反応速度恒数 k の値を見ると觸媒 No. 9 については各壓力及び x の變化に對して各溫度毎に夫々略一定した値を示すのに對して, 他の觸媒 No. 3, No. 2, No. 9 + K_2O 等に就ては, 壓力の減少と共に k は一方的に減少し, 又 x の變化に對しても一方的に減少する傾向を示す。故に之等に就ては實驗結果に一層良く適合する速度表式が求められねばならない。

之迄の計算に於ては各觸媒共 $\theta_{NH_3} \doteq 1$ と假定して居るが觸媒によつては必ずしも $\theta_{NH_3} \doteq 1$ とは限らず, 一般に $0 < \theta_{NH_3} < 1$ なる場合が考へられるであろう。Temkin & Pyzhev¹⁾ は NH_3 合成反應の速度論的研究に於て一種類の化學種の吸着に對する式を提出して $0 < \theta_{N_2} < 1$ なる場合を取扱い, Keenan¹¹⁾ 等は其の式を一般吸着理論より導いて居る。進藤氏¹²⁾ は多種類化學種の場合に擴張し, 之を基礎として媒表現と名付ける接觸反應速度の近似表現を導いた。

今, 觸媒表面に於ける NH_3 の吸着割合 θ_{NH_3} が $0 < \theta_{NH_3} < 1$ なる場合を考慮し, 其れに對して媒表現を適用すると (10) 式は次の様に表はし得る。

$$mv_0 = \frac{k}{(Px)^r} \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\} \dots\dots\dots (12)$$

但し此處で r は, 前記理論に於ては一種類の化學種の吸着に對して“周圍の化學種から遷移状態にある化學種に對する反撥ポテンシヤルと, 吸着状態にある化學種に對するそれとの比,, と言う明瞭な物理的意味を有し殆ど常數であるが, 此處では反應速度の一般表式* に於ける $(1 + \sum a_n \lambda_n)$ なる吸着に關する項が近似的に NH_3 の分壓 Px の r 乗で表はされると言う假定の下に導入したものであつて前記理論に於ける r とは嚴密な意味では同一ではなく, 必ずしも常數とは限らない。兎に角 r と θ とは次の如き對應關係にあるものである。

$$\begin{aligned} \theta_{NH_3} \doteq 0 \quad \text{の時} & \quad r = 0 \\ \theta_{NH_3} \doteq 1 \quad \text{//} & \quad r = 1 \\ 0 < \theta_{NH_3} < 1 \text{//} & \quad 0 < r < 1 \end{aligned}$$

即ち (10) 式は (12) 式の $r=1$ なる特別の場合に相當する。其處で前記各觸媒の合成データに對し (10) 式の代りに (12) 式を用いて計算した結果, No. 9 は $r=1$, No. 3 は $r=0.85$, No. 2 は 0.9 , No. 9 + K_2O は $r=0.95$ を夫々用いた時最も一定なる速度恒数 k の値を得る事が明かとなつた。夫々の r を用いて計算した結果を第9～11表に示す。No. 9, $r=1$ は第5表に示したから省略する。

之を第(9)式左邊の積分値を縦軸に, l/N_0 を横軸にとつて圖示すると第7～10圖の如くになる。

11) S. Brunauer, K. S. Love & R. G. Keenan: J. A. C. S. 64 751 (1942)

12) 進藤益男: 室蘭工大研究報告 第1卷, 第1號, 93頁 (昭25)

* 文献 3) 參照.

第 9 表 No. 3, ($r=0.85$)

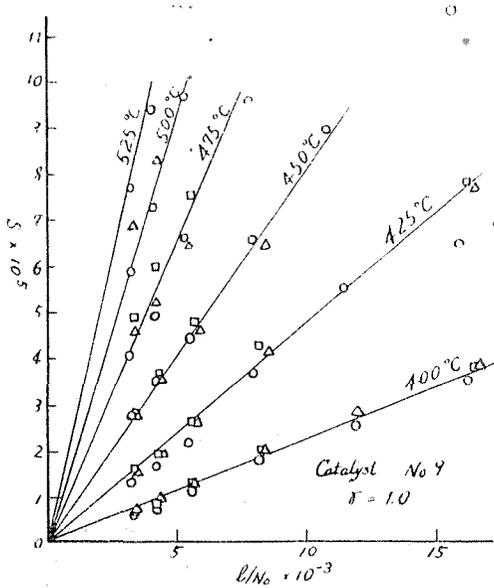
atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C	
		S	k	S	k	S	k
	$\times 10^3$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$
31.4	20	—	—	—	—	—	—
	25	—	—	—	—	—	—
61.3	20	6.09	1.62	—	—	—	—
	25	5.00	1.655	7.30	2.43	—	—
	30	4.20	1.667	6.15	2.45	—	—
	40	3.20	1.677	4.66	2.46	6.13	3.24
	50	2.56	1.67	3.82	2.50	5.00	3.29
101.1	20	6.07	1.67	—	—	—	—
	25	4.77	1.621	7.13	2.44	—	—
	30	3.91	1.583	6.02	2.46	—	—
	40	2.97	1.585	4.60	2.49	6.39	3.47
	50	2.42	1.605	3.70	2.48	5.12	3.45

第 10 表 No. 2, ($r=0.90$)

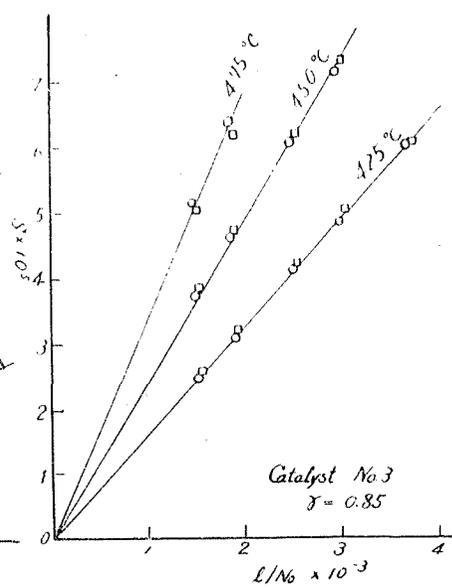
atm.	S. V.	425°C		450°C		475°C		500°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k
	$\times 10^3$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-9}$
31.4	20	3.52	9.07	4.36	1.124	—	—	—	—
	30	2.44	9.38	3.44	1.323	—	—	—	—
	50	1.458	9.57	2.04	1.300	2.40	1.523	—	—
	70	0.847	9.50	1.283	1.141	1.691	1.505	1.92	1.71
	110	0.612	8.51	0.899	1.25	1.122	1.567	1.208	1.68
	61.3	20	3.76	9.64	5.79	1.53	—	—	—
30		2.73	10.7	3.98	1.57	—	—	—	—
50		1.66	10.7	2.49	1.61	3.30	2.15	4.11	2.68
70		1.227	10.75	1.61	1.45	2.26	2.05	2.85	2.58
110		0.723	10.13	1.053	1.50	1.41	2.01	1.83	2.60
101.1	20	3.62	9.74	5.63	1.53	—	—	—	—
	30	2.50	9.95	3.82	1.54	—	—	—	—
	50	1.46	9.54	2.30	1.51	3.37	2.24	4.66	3.10
	70	0.994	9.00	1.523	1.39	2.29	2.11	3.11	2.80
	110	0.645	9.12	1.008	1.44	1.469	2.105	1.855	2.68

第 II 表 No. 9 + K₂O, (r=0.95)

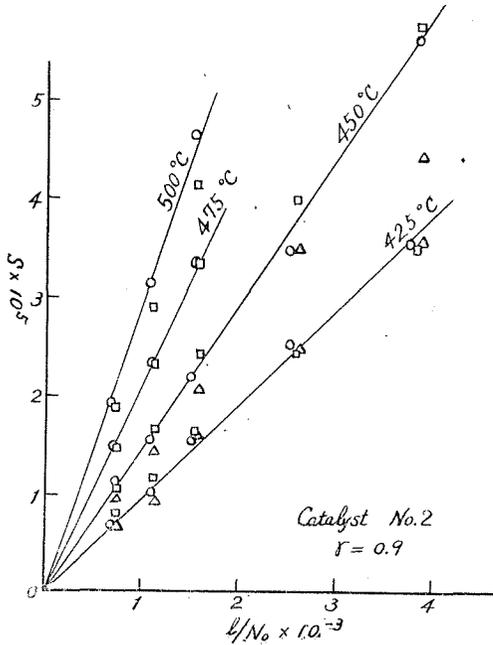
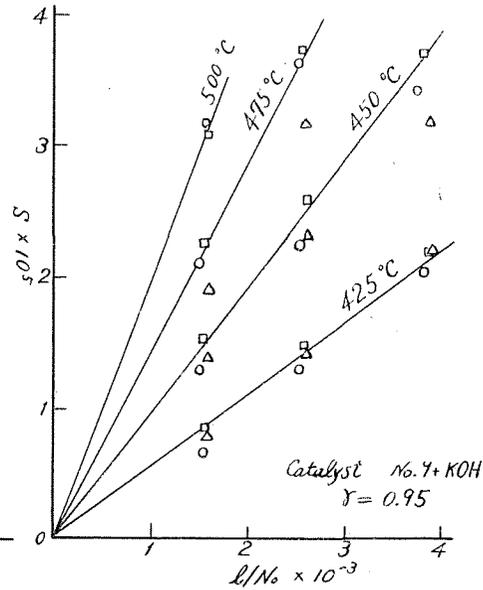
atm.	S.V.	425°C		450°C		475°C		500°C	
		S	k	S	k	S	k	S	k
31.4	×10 ⁻⁵	×10 ⁻⁵	×10 ⁻⁹						
	20	2.22	5.68	3.19	8.19	—	—	—	—
	30	1.435	5.48	2.31	8.84	3.15	1.213	3.62	1.38
	50	0.787	5.02	1.348	8.56	1.81	1.15	2.35	1.49
61.3	20	2.213	5.72	3.71	9.72	—	—	—	—
	30	1.483	5.74	2.61	10.1	3.75	1.47	—	—
	50	0.864	5.52	1.544	9.95	2.27	1.47	3.06	1.98
101.1	20	2.037	5.36	3.43	9.15	5.24	1.41	—	—
	30	1.297	5.07	2.24	8.86	3.65	1.46	5.37	2.06
	50	0.632	4.06	1.28	8.99	2.10	1.38	3.18	2.10



第 7 圖 觸媒No.9, $r=1.0$



第 8 圖 觸媒No.3, $r=0.85$

第9圖 觸媒 No.2 $r=0.90$ 第10圖 觸媒 No.9 + K_2O , $r=0.95$

圖中 Δ は31.4atm, \square は61.3atm, \circ は101.1atmの測定値に依るものであり, 各直線の傾斜は其の温度に於ける反應速度恒數 k を表はす。

然し, 第9~11表よりも明かな如く, 觸媒によつては r の値が, 温度の上昇或いは壓力の減少と共に多少減少する傾向を示して居る。即ち温度上昇或いは壓力減少によつて活性點への NH_3 吸着が減少する結果になる。

§5. 實驗結果の考察

以上各觸媒について既述の如き反應機構の下に(12)式なる速度表式が成立することを結論した。

其處で第7~10圖に掲げた各直線の傾斜より求めた反應速度恒數 k を用いて合成の活性化エネルギーを求めて見た。(12)式右邊第I項は合成の正反應, 第II項は逆反應速度を表はすから, k について通常 Arrhenius の關係式より求めた活性化エネルギーは逆反應を除いた純粹の合成反應の見かけの活性化エネルギーを意味する。各觸媒に就て $\log k$ と $1/T$ の關係を求めると第11圖の如くなる。

圖より明かなる如く各觸媒の見かけの活性化エネルギー E の値は夫々前記 r の値と定性的平行關係にある。既述せる如く r の値は θ_{NH_3} と定性的平行關係にあるから見かけの活性化エネルギー E の値は觸媒が異つても θ_{NH_3} と定性的平行關係にある事になる。今 E と r の値を對照して見ると次の通りである。

觸媒	No.3	$r=0.85$	$E=16.2\text{Kcal}$
〃	No.2	$r=0.90$	$E=17.5$ //
〃	No.9+ K_2O	$r=0.95$	$E=18.9$ //
〃	No.9	$r=1.0$	$E=21.9$ //

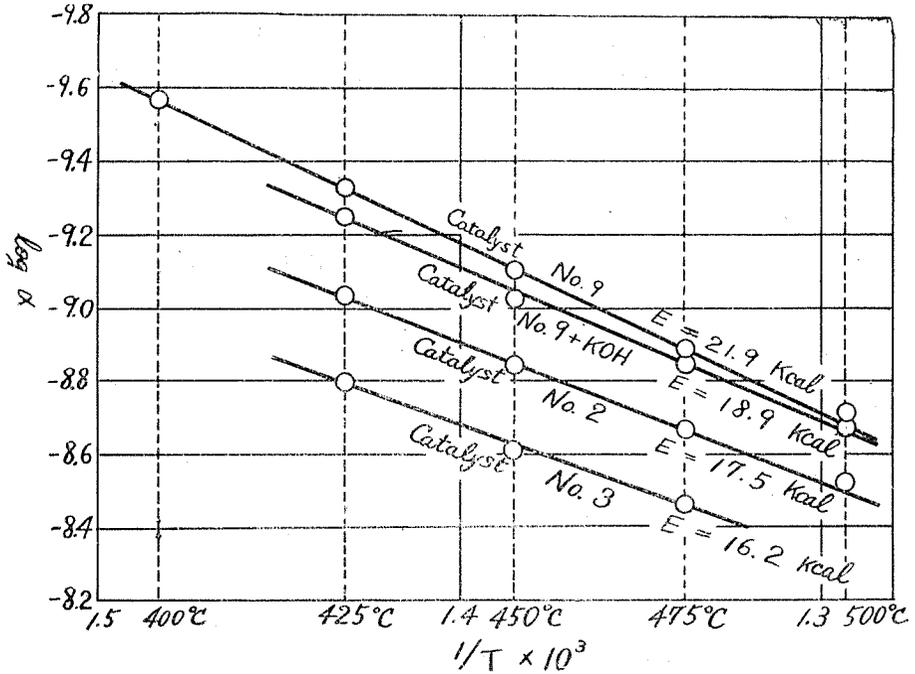


表 II 第 活性化エネルギー

一方従來の研究^{13) 14)}によば、助觸媒として添加した K_2O は NH_3 の脱着を促進して其の吸着率を減少せしめる作用を有する事が認められて居る。従つて兩者を併せ考へると、 r 及び E の値は K_2O に依つて變化する事が豫期される。更にもその事は No.9 に K_2O を更に添加した No.9+ K_2O なる觸媒に於て r 及び E の値が共に減少して居る事に依つて直接證明された。

猶各觸媒中の K_2O の化學分折値は次の通りである。

No. 9	1.81%
No. 3	1.92%
No. 2	2.27%

* 一つの觸媒については明かに次の關係がある。

$E = E_0 + \theta_{NH_3} Q_{NH_3}$, 但し Q_{NH_3} は NH_3 の微分吸着熱, 右邊第 I 項 E_0 は吸着に殆ど關係のない項, 第 II 項は吸着率によつて變化する項である。故に $Fe-Al_2O_3-K_2O$ 系觸媒については E_0 が殆ど變化しないとすれば上の實驗事實は理解出来る。

13) P. H. Emmett & S. Brunauer: J. A. C. S. 57 2732 (1935)

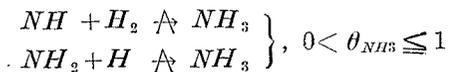
14) M. J. Kagan, N. W. Morozou & O. M. Podurouskaya: Acta Physiochim. U. R. S. S. 5 491 (1936)

即ち分析値の大小は r 及び E の大小とは何等平行的關係がない。故に r 及び E の大小を左右するのは單なる K_2O の含量ではなく、如何なる状態で K_2O が存在して居るかによるのであつて、 K_2O を有効な状態になる様に添加するには如何なる方法を用いたら良いかゞ問題となる。又觸媒によつて此の様に r が異ると、(12) 式より明かな如く、反應速度に對する全壓 P の影響のしかたが異つて來る。即ち r の小さいもの程 P の増大に依る反應速度の増大のしかたが大きくなる。故に其の様な觸媒は高壓になる程有利な特性をもつて居る。従つて此の様な特性を考慮せず或特定の壓力に於て測定した NH_3 の合成率の値其のものを以て觸媒の活性を判定する事は甚だ危險である。

§. 6 要 約

1) 數種の $Fe-Al_2O_3-K_2O$ 系工業觸媒について、溫度 $425^\circ \sim 525^\circ C$ 、壓力 $30 \sim 100 atm$ 、 $S. V. 10,000 \sim 110,000$ の範圍に於ける NH_3 合成實驗を行つた。

2) 全部の觸媒に共通に次の機構並びに反應速度表式が成立する事を明かにした。



$$mv_0 = \frac{k}{(Px)^r} \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\}$$

但し； θ_{NH_3} : 吸着 NH_3 によつて覆われた觸媒表面の割合。

mv_0 : 觸媒充填層單位體積當りの反應速度。

r : 觸媒によつて異なる常數。

K_p : 合成の平衡恒數。

3) 各觸媒の見かけの活性化エネルギー E を求め、 r と E 、 r と θ_{NH_3} が夫々定性的平行關係にある事より、觸媒が異つても E は θ_{NH_3} と平行關係が成立つ事を明かにした。

4) K_2O が NH_3 の脱着を促進すると云う從來認められて居る實驗事實を考慮して r の變化は K_2O の有効度を表はすものと結論した。

5) K_2O が有効に働いて居る觸媒は高壓に於て有利である事を前記速度表式より指摘し、特定の壓力に於ける合成率其のものを以てしては、他の壓力に於ける合成率を豫言出來ない事を述べた。

終りに終始御懇切なる御指導と御鞭撻を賜つた本學岡本教授並びに現室蘭工大進藤教授、又研究を行うに當つて實驗設備、材料等種々御援助を賜つた東屋砂川工場、及び高壓裝置の設計製作に當つて貴重なる御助言を頂いた幡野佐一氏並びに熱心に實驗に協力された下村俊仁君に深甚なる謝意を表する次第である。

猶、本研究費の一部は文部省科學研究費によつたものである。