



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	接觸反應に對する工學的研究（II）：接觸反應速度の工學的解析に就いて
Author(s)	進藤, 益男; Shindo, Masuo
Citation	北海道大學工學部彙報, 3, 113-135
Issue Date	1949-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42501">https://hdl.handle.net/2115/42501</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_113-135.pdf



# 接觸反應に對する工學的研究 (II)

## 接觸反應速度の工學的解析に就いて

進 藤 益 男

(昭和 22 年 8 月 30 日)

### On the Analysis Study of Catalytic Reaction Velocity of the Flowing Systems

Shindo Masuo

A new method is proposed to evaluate the reaction velocity expression as the function of total pressure, temperature and composition by analysing the experimental datas of the catalytic reaction of the flowing systems, at constant pressure and temperature in which the reverse reaction rate is reasonably taken into account. Various features are mentioned as compared with the known methods. Applying the transition state method, the formulation is generalised to the case when the catalyzer has a "hole" (or defect atoms) and the significance of the apparent activation energy is clearly expressed. It is especially emphasized that the new method shows that the catalytic reaction interchange their mechanism not only with the temperature but with pressure and composition. As an example the catalytic oxidation of  $\text{SO}_2$  on  $\text{Pt-MgSO}_4$  is analysed.

#### 目 次

§ 1. 恒温, 恒压流動法による實驗より反應速度を解析すること	114
§ 2. 前節の方法の並行反應等が起る場合に對する擴張, 流速の影響する場合	117
§ 3. 接觸反應速度の一般式	118
§ 4. 觸媒構成粒子が離脱して中間化合物を形成する場合	120
§ 5. 反應速度の温度, 全压による變化, 正逆兩反應の見掛けの活性化エネルギー	122
§ 6. 逆反應を正しく考慮すること	127
§ 7. 反應機構と反應速度, 律速段階の温度, 全压, 組成による變化	130
§ 8. 應用例, $\text{Pt-MgSO}_4$ 觸媒による $\text{SO}_2$ 酸化速度の解析	132
要 約	135

## §1 恒温恒壓流動法による實驗より反應速度を解析すること

接觸反應の物理化學的研究の目標は與へられた觸媒に對して、反應速度を温度、全壓、組成（更に外から作用させる電壓、反應物の流速等も考慮に入れる必要がある場合がある）の函数として與へること即ち反應動力學的研究の完結である。接觸反應を工業化しようとする場合反應條件の決定、反應管の設計は最も重要な問題であるが其を定量的に行ふ爲には、論文 (I)<sup>(1)</sup>で述べた様に、豫め前記の様な意味での反應動力學的研究（函数形は判らなくても少くとも速度の數値を知つて置く必要がある）がなされてゐなければならない。

接觸反應速度に關する實驗で、反應速度が大きい場合等の爲に恒温恒壓流動法によつて行はれる場合が多い。恒温、恒容靜止的に行つた實驗よりの解析と、恒温、恒壓流動的に行つた實驗よりの解析とは反應速度に反應物の流速等の影響が入つて來なければ一致する筈である。接觸反應の工業化に於ては大規模にすればする程、流動的に行つた方が有利となる場合が多いであらうから、其の様な場合の設計の基礎資料としての反應速度の値は工業化の場合の狀況に近い流動的實驗より求める方が妥當であらう。（反應物の流速によつて反應速度が變る場合は是非とも流動的にして測定を行はなければならない）。

本節では單一反應に對する恒温、恒壓流動法による實驗を解析することを考へよう。實驗に用ひた反應管は例へば圓錐型反應管の様に管軸の各點の横斷面が全て等しいものと入口より管軸方向に  $x$  座標を取る。さうすれば論文 (I) (17) 式は擴散を無視し次の如くなる（或ひは微小距離  $dx$  だけはなれた二つの斷面によつてはさまれた反應管の部分に對する物質收支を取れば直に得られる）。

$$\nu_1 m v_0 - \frac{dN_1}{dx} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- $v_0$  : 單位の活性點に割り當てた反應速度 mol/sec.
- $m$  : 觸媒充填層單位體積内の活性點の個數  $1/\text{cm}^3$ .
- $N_1$  : 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  $\text{mol}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$ .
- $N_0$  : 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  $\text{mol}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$ .
- $\nu_1$  : 着目する反應 1 回によつて生成される生成物 1 の個數.
- $y$  :  $N_1/N_0$ .

$U \equiv m v_0$  は觸媒充填層單位體積當りの着目する反應の速度であり、 $\nu_1 m v_0$  は同じく化學種 1 の生成速度である。(1) は

$$\frac{dy}{\nu_1 m v_0} = \frac{dx}{N_0}$$

となるから觸媒充填層の軸の長さを  $l$  とすれば

(1) 著 者：接觸反應に對する工學的研究 (I).

$$\int_{y_0}^y \frac{1}{\nu_1 m v_0} dy = \frac{l}{N_0} \equiv (t', c) \dots\dots\dots (2)$$

積分の上限  $y$  は出口の値,  $y_0$  は入口の値である. 實驗では恒溫, 恒壓のもとに種々なる  $N_0$  に對し即ち送入速度を種々に變化して出口の反應物の組成即ち  $y$  が測定される. 此の様な流動法による實驗結果を解析した從來の研究は少いが, 其が行はれた場合は, 此處の記號で説明すると次の様になされたと言つてよからう. 即ち反應機構を假定し  $\nu_1 m v_0$  を各化學種の濃度  $c_j$  ( $j=1, 2, \dots$ ) 或ひは各化學種の分壓で表はす函數形  $f_1(\dots c_j \dots)$  を假定し

$$\nu_1 m v_0 = \bar{k} f_1(\dots c_j \dots) = \bar{a} e^{-\frac{\bar{E}}{RT}} f_1(\dots c_j \dots) \dots\dots\dots (3)$$

$T$ : 溫度,  $\bar{E}$ : 見掛けの活性化エネルギー,  $\bar{a}$ : 常數

とし (2) を反應速度常數  $\bar{k}$  を求める様に次の形とする.

$$\int_{y_0}^y \frac{1}{f_1(\dots c_j \dots)} dy = \frac{l}{N_0} \bar{k} \dots\dots\dots (4)$$

化學種 1 の濃度  $c_1$  を知れば他の  $c_j$  は入口の組成及び着目する反應に對する化學量論的方程式から  $c_1$  の函數として判るから (4) の左邊は積分出来る. 一つの溫度, 一つの壓力のもとに種々に流速を變へて得られた測定値から (4) を使つて  $\bar{k}$  の値を求め, 其等が各流速に就いて大體一致すれば最初に假定した  $f_1$  の函數形を正しいものとして採用する. 此の様に  $f_1$  を定めることが出来たならば溫度を變へて同様なことを行ひ二つ以上の溫度に於ける  $\bar{k}$  の推定値より  $\ln \bar{k}$  對  $-\frac{1}{T}$  の圖を畫き其の線の傾きより  $\bar{E}$  を求める.  $\bar{a}$  は  $\bar{E}$  が定まれば同時に定まる. 此の從來の方法に對應するものを第 1 法と呼んで置く.

(2) 式は又次の如きことを意味する.

$$\frac{d(t', c)}{dy} = \frac{1}{\nu_1 m v_0} \dots\dots\dots (5)$$

或は  $\nu_1 m v_0 = \frac{dy}{d(t', c)}$

微分は出口の  $y$  に就いて行ふ. 即  $\frac{l}{N_0} \equiv (t', c)$  對出口の  $y$  の圖を畫き圖式微分によつて  $m v_0$  の値を  $y$  の函數として求め, 更に進んで  $m v_0$  の  $y$  の函數\*としての(入口組成を媒介變數として) 函數形まで定める. 此の newly 提出した方法を第 2 法と呼んで置く. さて

$$(S.F) \equiv \frac{N_1 R 273.2 \cdot 600}{l} : \text{入口ガスに對する空間速度 } 1/\text{hr.}$$

\* § 8 の具體的例參照.

$$(t.c) \equiv \frac{l}{\left(N_0 \frac{RT}{P}\right)} = \frac{3600}{(S.V)} \frac{273.2}{T} \quad P: \text{理想氣體, 空管, 反應によるモル数不變と}$$

した場合の接觸時間 sec.

ここに

$R$ : 氣體常數  $82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm}/\text{k mol}$

$P$ : 全壓 atm

である。さうすれば

$$\frac{l}{N_0} \equiv (t.c) \cdot (t.c) \times \frac{RT}{P} = \frac{3600 \cdot 273.2 \cdot R}{(S.V)} = \frac{10^7 \times 8.071}{(S.V)} \left. \dots (6) \right\} \text{cm}^3 \cdot \text{sec.} / \text{mol}$$

となり (5) 式は入口ガスの空間速度を種々に變へ出口の組成を測定した實驗に其のまま用ひ得る。

第1法は

- (4) の左邊の積分が假定した  $f_1$  の形に對し  $y$  及び  $y_0$  の簡單な式となれば得た結果は正確である。簡單な式にならない場合でも數値積分による誤差は小さい。
- 反應速度の表式が同時に定まる。

等の特徴を持つが

- 種々なる  $f_1$  を假定して各流速に對し  $k$  を求めた場合其が一致した値とならなければ反應速度に對し何等の結論をも得ることが出来ない。
- 後述の如く反應機構が組成によつて變る場合があるが其の様な時は  $f_1$  の形が組成によつて變り、機構の變る點が始めから判らないのであるから解析が著しく困難となる。

等の缺點を持つ。

第2法は

- 圖式微分による誤差が大きい。

といふ缺點を持つが

- 有効反應速度  $mv_0$  の數値が  $y$  に對して得られる。
- $f_1$  の形を假定し其が實際成立してゐるかどうかが確めることが比較的簡單である。
- 反應機構が組成によつて變る場合には各機構の成立範圍が明瞭に判る。一般に  $(t.c)$  對  $y$  の曲線によつて反應の進行が全體的に把握される。

等の特徴を持つ。設計に於て化學工學的基礎方程式を解く場合には最も簡單な場合でない限り數值的に行ふより仕方がないと思ふ。従つて  $U \equiv mv_0$  の函數形は判つて居なくても其の數値が溫度、全壓、組成に對して得られてゐれば設計計算に對する限りでは差支へない。第2法では  $f_1$  の形までは定められなくても少くとも反應速度の數値だけは得られる。其の他機構の推定、變化等の考察に於て第1法では察知することの出来ない點を明らかにする等の特長を認め得る。理想としては第2

法によつて全體的傾向を察知し求めんとする媒介變數の値は第1法によつて定めるのが良いであらう\*

## § 2. 前節の方法の並行反應等が起る場合に對する擴張、 流速の影響する場合

第1節第2法は並行反應、從屬反應等が起る場合に擴張出来る。起り得る反應を次の  $s$  個とする。

$$\left. \begin{aligned} \nu_{11}M_{11} + \nu_{12}M_{12} + \dots &= 0 \\ \nu_{n1}M_{n1} + \nu_{n2}M_{n2} + \dots &= 0 \\ \nu_{s1}M_{s1} + \nu_{s2}M_{s2} + \dots &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

$M_i$  : 反應物。

$\nu_i$  : 整數或は整數比で  $M_i$  が始原系に屬する時は負、生成系に屬する時は正。

$N_0$  : 入口の單位斷面に單位時間に送入了た反應物の總モル數。

$N_i$  : 或る位置の單位斷面を單位時間に通過した  $M_i$  のモル數。入口の値を  $N_{i0}$  とする。

$y_i$  :  $N_i / N_0$ , 入口の値は  $y_{i0}$  とする。

$v_{ni}$  : (7) の  $n$  番目の反應の一つの活性點當りの反應速度。

$m_i$  :  $n$  番目の反應に對して有効な觸媒充填層單位體積當りの活性點の數。

$U_n$  :  $m_n v_{ni}$ ,  $n$  番目の反應の觸媒充填層單位體積當りの反應速度, mol/sec. cm<sup>3</sup>。

一つの  $M_i$  は一般に一つの以上の反應に關係してゐる。  $n$  番目の反應に關する  $M_{nj}$  の中から一つ  $M_n$  を選び各  $M_n$  ( $n = 1, 2, \dots, s$ ) が全部異なる様にする。各  $M_n$  に對する物質收支の關係は (1) と同様

$$\sum_n \nu_{hi} m_n v_{ni} - \frac{dN_n}{dx} = 0 \quad (n = 1, \dots, s) \dots\dots\dots (8)$$

但し  $M_n$  は  $n$  番目の反應だけでなく  $h$  番目の反應にも  $\nu_{hi} M_{hi}$  として含まれてゐるものとしてゐる。(2) と同様

$$\int_{y_{n0}}^{y_n} \frac{1}{\sum_h \nu_{hi} m_n v_{ni}} dy_i = \frac{l}{N_0} \equiv (l.c) \dots\dots\dots (9)$$

但し (2) の場合と異なり  $\sum_h$  の中には  $y_1 \dots y_n \dots y_s$  が含まれており、各反應に對する速度表式の組成による函數形を假定しても前節の第1法は使用し得ない。しかし (8) によつて各  $N_n$  は從つて  $y_n$  は座標  $x$  の函數 ( $N_0$ , 各  $y_{i0}$  は媒介變數として) として得られる筈であり、 $y_1 \dots y_s$  はすべて

\* 此處で述べた方法は  $U = m v_0$  を反應管單位體積當りの反應速度とすれば、單に接觸反應だけでなく一般に用ひ得る。

$y_n$  の函数として考へ得るから (9) の左邊の積分は上限  $y_n$  の函数である。従つて (3) と同様

$$\sum_n v_{ni} m_n v_{ni} = - \frac{dy_n}{d(t'.c)} , \quad n = 1, \dots, s, \quad \dots \dots \dots (10)$$

$y_n$  は出口の値である。即ち出口の  $y_n$  對 (t'.c) の圖を畫き、圖式微分により (10) の右邊の値を定め、(10) の  $s$  個の一次方程式を解き、各  $U_n = m_n v_{ni}$  の値を出口組成  $y_1 \dots y_n \dots y_s$  ( $N_0$ , 各  $y_i$  は媒介變數として) の函数として定め得ることになる。

或は次の様になしても良い。即ち

$R_n$ : 單位斷面を單位時間に通過する總化學種に對し入口から或る位置まで流動する間に  $n$  番目の反應が起つた回数。モル數で表はす。

$Z_n$ :  $R_n / N_0$ 。

$R_n$  ( $n = 1, \dots, s$ ) の全部を知れば各  $N_n$  は定まる。逆も正しい。即ち出口の各  $y_n$  を測定すれば出口の各  $Z_n$  も判る。さうすれば

$$m_n v_{ni} = \frac{dZ_n}{d(t'.c)} \quad \dots \dots \dots (11)$$

となる。形式上 (10) より簡單である。以上の第 2 法の擴張は  $U_n$  を反應管單位體積當りの反應速度とすれば接觸反應のみでなく一般の場合に用ひ得る。

さて化學反應による吸収の様な場合は (2) 或は (9) の左邊の被積分函数に相當するものは反應物の流速を媒介變數として含んで居ると豫期しなくてはならない。従つて  $N_0$  等に依存してゐる。故に (5) 或は (10) を用ひる場合には  $N_0$  は媒介變數として一定値を取らせて置かなければならないから、反應管の長さ  $l$  を變化しなければならぬ。よつて  $N_0$  を變へた場合の實驗値のみが與へられてゐる時は先ず第 1 法を試み、其が成功しなかつたならば反應管の長さをも變へて實驗を行ひ第 2 法に相當するものを用ひれば良いと思ふ。ところで並流の場合には入口  $x = 0$  の組成、流速を一定にして實驗を行ふことはあたりまへの事であるが向流の場合は、例へばガス吸収をとれば  $x = 0$  の側からガスを送入するとすれば液の方は  $x = 0$  でなく  $x = l$  の組成、流速が勝手に選び得るものとなる。故に  $x = 0$  の境界條件をそろへる爲には  $x = l$  の狀況を種々に變へて送入し  $x = 0$  の豫め指定された狀況になる様に多數の實驗を行はなければならぬことになる。

### § 3. 接觸反應速度の一般式

第 1 節及び第 2 節の方法で接觸反應速度の數値を求めたならば更に其に對する引變數である溫度、全壓、組成等の函数としての函数形まで定める事が要請される。其の理由の一つは實測より解析し得たものは溫度、全壓、組成の實驗に於て採用した値に對するもののみであり、工業上に實現されるであらう全ての狀況に於ける値が得られてゐるとは限らない。勿論圖的に充分の精度で補間し得る場合もあるであらうが  $U \equiv mv_0$  等の引變數に對する函数形を知れば之に越したことはない

第2の理由としては、元來反應動力學的研究の完結は反應の物理化學的研究の目標なのであるが、少し實用的立場に立つても觸媒の研究に對して基礎的重要性を持ち得る。觸媒を改良して適當な反應速度を得ようとする場合、從來は殆んど化學者の勘に従ひ選擇が行はれてゐるのであるが、今化學的處理、物理的操作等を種々に系統的に變へて作つた異なる觸媒に對し反應機構、反應速度表式、衝突因子、活性化エネルギー、吸着熱等が如何様に變化するかを追求するならば少く共從來に比し其の研究を系統的定量的ならしめ得ると思はれる。

接觸反應速度表式の函數形は、反應機構を假定すれば、化學反應速度の一般理論より或る程度まで知り得る。又逆に反應速度表式によつて或る程度まで機構が推定される。それで以下接觸反應速度の理論を整理展開して函數形を定める手續を系統的に又簡單化しよう。さて論文<sup>(2)</sup>(以下 A として引用する)に於ける  $s$  は任意の領域であるが、ここでは  $s$  として觸媒の活性點をとらう。

$s$ : 觸媒表面に於ける實際に化學反應が起つてゐる場所を含む小領域。但し同じ反應が同時に二つ以上起り得ない程度に充分小さく取る。

例へば  $\text{NH}_3$  合成では  $s$  は Fe, Al, K 等の或個數を含んでゐる小領域である。さうすれば A (21) 式は接觸反應速度の一般式を與へる。反應速度に異なる値を與へる。所謂觸媒能を異にする種々なる活性點がある時は其等に就いての總和を取れば全反應速度が得られるから、ここでは簡單の爲活性點は一種類とし  $s$  なる添字は省略し、又  $a_{s, \nu}$  は  $a^*$  と記することにする。單一反應の場合に話を限定し數學的構造を明瞭にする爲に A (17), (20), (21) 式を一括して書けば

$$\frac{\theta_n}{\theta_0} = a_{s, \nu} \lambda_n \quad n = 1, 2, \dots \quad (12)$$

$$U \equiv mv_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{p^*}{p_s} = \kappa \frac{kT}{h} m\theta(a^* \lambda_s) \quad (13)$$

但しここでは觸媒充填層單位體積當りの絶對速度  $mv_0$  を考察してゐるのであるから (13) の  $p^*$  は單位體積に對するものを意味する。記號を簡単に説明すると、 $\theta$  は始原系、 $a_s$  は  $n$  によつて標識される化學種に對する吸着状態の状態和とも呼ぶべき量 (以下さう呼ぶ)、 $a^*$  は一つの活性點内で遷移状態にある複合物の状態和とも呼ぶべき量、 $\lambda_n$  は  $n$  なる化學種の絶對活動量、 $p$  は  $\lambda$  の逆數であり、此等の嚴密な表式は A に與へてある。 $\theta_n$  は活性點に  $n$  なる化學種だけが存在する確率、 $\theta_0$  は活性點が空いて居る確率、 $\kappa$  は通過係數、 $k$  は Boltzmann 常數、 $h$  は Planck 常數である。始原系の絶對活動量  $\lambda_s$  は始原系に屬してゐるすべての化學種  $n$  に就て  $\lambda_n$  の積となり、1 回の反應に  $n$  なる化學種が  $|\nu_n|$  個關係してゐる時は  $\lambda_n^{|\nu_n|}$  の因數がかかる。(12) の  $n = 1, 2, \dots$  は  $s$  に存在し得るすべての化學種に對して番號を附したものである。故に

$$\theta_0 + \sum_n \theta_n = 1 \quad (14)$$

ここで例へば化学種  $M_1, M_2$  が同時に  $s$  に存在し得る場合は  $(M + M_2)$  なる化学種を一つのものとして見做し、 $n$  の一つに配當して置かなければならないことを注意する。此は従來の  $\theta_n$  の取扱ひ方に比較して擴張された取扱ひと言へる。  $a^*, a_n$  等を近似的に取扱ふ場合の一つとして  $a^*, a_n$  等の表式が  $\theta_n$  に依存する様に表はす場合がある。さういふ取扱ひをする際は  $a$  とか  $\lambda$  とかの函数形が、原子間ポテンシャルの知識から知り得たとしても (12) より  $\theta_n, \theta_0$  を定めるには複雑な連立方程式を解かなければならないのである。形式的には (12), (14) より

$$\left. \begin{aligned} \theta_0 &= \frac{1}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \\ \theta_n &= \frac{a_n \lambda_n}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

従つて

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{1}{1 + \sum_n a_n \lambda_n} a^* \lambda_\delta \dots\dots\dots (16)$$

此の式は活性點に於ける化学種  $n$  等の存在によつて反應が如何に遅らされるかを明瞭に表はしてゐる。

(13) は又 (12) より始原系に屬してゐる或る化学種  $n$  に就いて次の様に書き換へられる

$$\begin{aligned} v_0 &= \kappa \frac{kT}{h} \frac{\theta_n}{a_n \lambda_n} a^* \lambda_\delta = \kappa \frac{kT}{h} \theta_n \frac{a^*}{a_n} \lambda_{(\delta - M_n)} \\ &= \kappa \frac{kT}{h} \theta_n \frac{a^*}{a_n p_{(\delta - M_n)}} \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

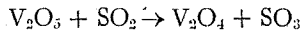
(13) 式は  $s$  の空いてゐる場所で始原系  $\delta$  が反應すると解釋するのに適してゐるのに對し (17) は觸媒面に存在し得る  $n$  なる番號を付けられた化学種  $M_n$  が始原系より  $M_n$  を取り去つた  $\delta - M_n$  と反應すると解釋するのに適してゐる。  $v_0$  の定性的傾向を論じようとする場合、都合の良い表式を使へば良い。例へば  $\theta_0 \approx 1.0$  なるか、  $\theta_n \approx 1.0$  なるかに従ひ (13) 或は (17) によつて論ずれば良からう。本節の終りに次の二點を注意する。

1. (12), (14) は形式的には 1 個の吸着點に 1 個の化学種が吸着し得る Langmuir 的單分子層の吸着式と同様であるが、 $s$  には多數の化学種が同時に吸着し得る場合も  $n = 1, 2, \dots$  の一つとして考慮してゐるのであるから、其の式の適用範圍は擴張されてゐる。
2. 一つの活性點が多數の原子より成る場合は隣接した活性點が共通の領域を持つことがあり得る。一般に二つの隣接した活性點が接近してゐれば居る程  $a$  等に對する  $\theta$  の影響は大となる。

#### § 4. 觸媒構成粒子が離脱して中間化合物を形成する場合

接觸反應に於ては觸媒粒子が反應物を引きよせ反應に對する活性化エネルギーを小さくして反

應を促進するのであるが、觸媒粒子自身の構造は、其の間あまり變化しないと想定するか、或は相當變化しても其の一部が離脱するといふ様なことはないと想定されるのが普通である。しかし例へば  $V_2O_5$  觸媒による  $SO_2$  酸化の機構として  $V_2O_5$  は



なる中間反應によつて  $V_2O_4$  として存在するのもあるといふ想定もある。即ち觸媒粒子の一部が離脱して中間化合物を形成し活性點に一種の穴をあけてゐる場合もある。此の様な場合にも前節理論は擴張されることを示さう。活性點  $s$  より觸媒構成粒子の一部  $a$  が離脱してゐる確率を  $\theta_{s(-a)}$  とすれば

$$\theta_{s(-a)} = \frac{F(C, s(-a))}{F(C)} \dots\dots\dots (18)$$

$F(C, s(-a))$  は全系  $C$  の状態和  $F(C)$  の内  $s$  から  $a$  が離脱してゐる状態の部分を取り出して總和したものである。(A) (17) を得た場合と並行に

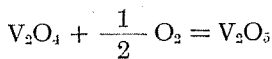
$$\frac{\theta_{s(-a)}}{\theta_{s(0)}} = \frac{a_{s(-a)}}{p_{-a}} \dots\dots\dots (19)$$

但し

$$a_{s(-a)} \equiv \frac{F(C, s(-a))}{F(C, s(0))} p_{-a} = \frac{F(C-a, s(-a))}{F(C, s(0))} \dots\dots\dots (20)$$

$$p_{-a} \equiv \frac{F(C-a)}{F(C)} = \frac{1}{p_a}, \quad \lambda_{-a} \equiv \frac{1}{p_{-a}} \dots\dots \lambda_a \lambda_{-a} = 1 \dots\dots\dots (21)$$

活性點は一種類とし  $s$  なる添字を省略すれば各々の  $-a$  に就て (12) と同じ形の式が成立する。よつて觸媒面から  $a$  なる部分が離脱して穴となつてゐることが可能な場合には  $(-a)$  なる化學種を假想的に考へ、化學種  $(-a)$  が活性點に存在し得るものとする。 $(-a)$  に對する  $a, p, \lambda$  等を (20), (21) によつて定義し (12) の  $\theta_1, \theta_2, \dots$  の中に  $\theta_{-a}$  も入れて置けば (12), (13), (14) はやはり成立する。 $a$  なる部分が離脱したあとへ  $M_1$  が吸着し得るといふ様な場合にも  $(-a) + M_1$  を一つの化學種と考へ以上の取扱を擴張し得る。又  $s$  が空いてゐることに對應し 0 (零) なる化學種を假想的に考へ  $a_{s(0)}, p_0$  等を 1 とすれば (19), (20), (21) の形式が成立し (15) 等の分母の  $1 + \sum_n a_n \lambda_n$  の第 1 項は 0 なる化學種に對應するものと解釋し得る。本節最初に引いた例で



であれば今の記法では次の如く書くべきである。

$$(-O)_{ad} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O \dots\dots\dots (22)$$

添字  $ad$  は吸着状態を意味する。

かくして本稿で述べた様な接觸反應の一般形式は前節に述べた様に1個の活性點に1個の化學種だけしか存在し得ない場合に限定する必要はないし、又觸媒面に穴があく様な場合も適用可能であることが判り二重に擴張された。

### § 5. 反應速度の溫度、全壓による變化、正逆兩反應の見掛けの活性化エネルギー

反應速度が溫度  $T$ 、全壓  $P$ 、組成によつて如何様に變化するかを知る爲には  $a_i$ 、 $\lambda_i$ 、 $a^*$  等の理論式を作つてみれば良いのであるが、基礎になる原子間ポテンシャルの知識が非常に不十分な上、其れを與へられたとしても、統計力學的定義に従つて簡単な見透の良い表式を得ることは殆んど不可能である。しかし此處で述べる様に状況を簡單化し、且つ近似的な補正を假說的に附加して行く取扱ひでも定性的な傾向は察知することが出來やう。

活性點に接してゐる氣相の體積  $V$  内に含まれてゐる  $i$  なる化學種の個數を  $N_i$  とし、其の化學種1個の状態和を  $f_i$  とすれば

$$\lambda_i = \frac{N_i}{f_i} \dots\dots\dots (23)$$

状態和  $f_i$  に対しては\*、線狀分子に對し

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \frac{(2\pi m_i kT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \prod_{j=1}^{3m(i)} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{E_i}{kT}} g \frac{\Pi \rho}{\sigma} \\ E_i &= U_i + \frac{1}{2} \sum_j h\nu_j \end{aligned} \right\} (24)$$

非線狀分子に對し

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \frac{(2\pi m_i kT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \frac{8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{2}} (2\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \prod_{j=1}^{3m(i)} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{E_i}{kT}} g \frac{\Pi \rho}{\sigma} \\ E_i &= U_i + \frac{1}{2} \sum_j h\nu_j \end{aligned} \right\} (25)$$

ここに

- $m$  :  $i$  なる化學種の質量.
- $I$  : 線狀分子の慣性能率.
- $I_1, I_2, I_3$  : 非線狀分子の主慣性能率.
- $\nu_j$  : 基準振動數.
- $U_i$  :  $i$  なる化學種に對するポテンシャルエネルギーの極値.

\* 例へば Glasstone, Laidler & Eyring. The Theory of Rate Process (1941) 參照.

- $n^{(i)}$ :  $i$  なる化學種の原子數.
- $g$ : 最低電子状態に對する重價.
- $\rho$ : 分子に屬してゐる各原子核のスピン函数の個數.
- $\sigma$ : 對稱數.

前式に於ては化學種  $i$  の運動を重心の並進運動, 全體としての廻轉, 各基準振動と分離出来るものとし, 其等の間の相關性を無視してゐる. 其の他分子内部に於ける束縛及び自由廻轉, 勵起電子状態, 分子間の相互作用等も無視してゐる.  $\nu, I$  等はポテンシャルエネルギーの極値を與へる分子の構造, 其の附近に於けるポテンシャルエネルギー曲面の形を知れば計算される.  $\lambda_i$  の表式の内には  $N_i/V$  なる因數があるから  $n_i$  を  $i$  なる化學種のモル分率とすれば,  $\lambda_i$  は分壓  $P_{i1}$  に比例することになる. 前式では  $\lambda_i$  の  $P_{i1}$  以外の因數は  $T$  のみに依存する様になつてゐるが, 高壓になれば分子間の相互作用の爲に其は破れてしまふ.

通常如く反應系の遷移状態をポテンシャルエネルギー曲面の鞍狀の點を與へる構造にとり  $q_1$  なる座標を  $q_1$  の値が始原系から生成系の方へ進んだ場合ポテンシャルエネルギーの値が極大となる様な座標とすれば,  $a^*$  に對しても  $q_1$  を除いたほかの座標のみを考へ  $f_i$  と同じ様に表式が與へられる. しかし  $a^*$  の計算には反應に關係するすべての化學種間の相互作用が問題となり, 活性點構成粒子よりの力の場, 隣接觸媒面に存在する各化學種よりの力の場等も考慮しなければならぬ.

$a^*$  に對する前式の  $U_i, E_i$  等を  $U^*, E^*$  と記することにすれば  $U^*, E^*, \nu_j$  等に  $\theta_1, \theta_2 \dots$  等が影響してくる. 吸着状態に對する  $a_i$  も  $f_i$  と同様に與へられる. 但し其の際並進, 廻轉は制限され, 振動の自由度は増す.  $a_i$  に對しては  $U_i, \nu_j$  等に對する觸媒構成粒子よりの影響は更に大となる ( $a_i$  に對する前式の  $E_i$  に相當するものを  $E_{is}$  等と記することにする).  $\lambda_i, a^*, a_i$  等に於て温度によつて一番大きく變化する因子は各々  $e^{-\frac{F_i}{kT}}, e^{-\frac{E^*}{kT}}, e^{-\frac{E_{is}}{kT}}$  である.

さて

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &\equiv -kT \ln p_i \\ \mu^* &\equiv -kT \ln p^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (26)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_{is} &\equiv -kT \ln a_i \\ \mu_{is}^* &\equiv -kT \ln a^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (27)$$

なる定義を下す.  $\mu_i$  は A § 3 で了解してゐる様に  $i$  なる化學種の微分 Helmholtz 自由エネルギー或は  $T, P$  を引變數として 1 個當りの熱力學的ポテンシャル, 即ち化學ポテンシャルである.  $\mu^*$  も同様に遷移状態にある  $\delta^*$  に對する化學ポテンシャルと呼ぶことが出来る.  $a_i$  等は嚴密には  $a_{s(i)}$  のことであつたことを想起し A § 3 及び本稿 § 4 に於ける  $a$  の定義を参照すれば  $\mu_{is}$  は  $s$  なる場所に着目し,  $s$  が空いてゐる所へ  $i$  なる化學種を新に増加した場合の Helmholtz 自由エネルギーの増加である.  $T, P$  を引變數とすれば, 同様な操作に對する熱力學ポテンシャルの増加である.  $\mu_{is}$

を  $s$  なる指定された場所に對する  $i$  なる化學種の局所化學ポテンシャルと名付けることにする。 $\phi^*$  に對して  $\mu_s^*$  を同様に了解することが出来る。

熱力學ポテンシャル  $G$ , 熱函數  $H$  に對し

$$\left\{ \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right\}_P = - \frac{H}{T^2}$$

なることを考慮し

$$\left. \begin{aligned} kT^2 \left( \frac{\partial \ln p_i}{\partial T} \right)_P &= - H_i \\ kT^2 \left( \frac{\partial \ln p^*}{\partial T} \right)_P &= - H^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (28)$$

$$\left. \begin{aligned} kT^2 \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_P &= - H_{is} \\ kT^2 \left( \frac{\partial \ln a^*}{\partial T} \right)_P &= - H_s^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (39)$$

とすれば  $H_i$  は  $i$  なる化學種の微分熱函數,  $H_{is}$  は  $s$  なる指定された場所に對する化學種  $i$  の局所微分熱函數とも呼ぶべき量であり, 以後さう呼ぶことにする。  $\ln a_i$  を  $P$  を一定にして  $T$  に就いて微分する場合には正確には  $s$  なる場所の大きさが  $T$  の増加と共に増加する筈であるが, 大體體積一定と見做して良い場合には  $H_{is}$  は局所内部エネルギーと一致することになる。  $i$  なる化學種の微分吸着熱  $Q_i$  は

$$Q_i = H_i - H_{is} \dots\dots\dots (30)$$

但し通常の如く  $H_i, Q_i$  等を 1 モル當りで表はすには Avogadro 數を乗じて置く (以下同様)。

(30) より

$$kT^2 \frac{\partial \ln a_i \lambda_i}{\partial T} = - Q_i \dots\dots\dots (31)$$

さて觸媒充填層單位體積當りの反應速度  $U \equiv m\kappa$  より見掛けの活性化エネルギー  $\bar{E}$  を

$$\bar{E} \equiv kT^2 \left( \frac{\partial \ln U}{\partial T} \right)_P$$

として計算すれば

$$\begin{aligned} \bar{E} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( m\kappa \frac{kT}{h} \frac{a^* \lambda_s}{1 + \sum_n a_n \lambda_n} \right) \\ &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (m\kappa) + kT + H_s^* - H_s - kT^2 \frac{\sum_n \frac{\partial}{\partial T} (a_n \lambda_n)}{1 + \sum_n a_n \lambda_n} \end{aligned}$$

最後の項は (31) 及 (15) によつて變形され

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (m\kappa) + kT + H_s^* - H_0 \sum_n \theta_n Q_n \dots\dots\dots (32)$$

或は

$$\left. \begin{aligned} \bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (m\kappa) + kT + H_s^* - H_{i_s} - H_{(\delta-M_i)} \\ - (1-\theta_i) Q_i + \sum_{n(i)} \theta_n Q_n \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (33)$$

$(\delta-M_i)$  は始原系より  $i$  番目の化學種  $M_i$  を除いたもの、 $\sum$  は  $n$  の中  $i$  番目のものをのぞいた和を意味する。(33) の表はし方は吸着してゐる  $i$  なる化學種と  $\delta-M_i$  とが觸媒面で反應すると解釋するの都合が良い。 $H_s^* - H_{i_s} - H_{(\delta-M_i)}$  は通常反應にあづかる化學種の一つ  $i$  が吸着してゐる場合の眞の活性化エネルギーと稱せられてゐるものに對應する。(33) は見掛けの活性化エネルギーと眞のものとの關係を與へる。第1項及び第2項は遷移狀態法によつて表はれて來た項で通過係數  $\kappa$  が1と非常に違ひ、溫度によつて激しく變化すれば効いてくるかも知れない。(觸媒充填層單位體積當りの活性點の數  $m$  は  $s$  の大きさがあまり變らないと見る限り、さう溫度によつて變らない筈である)。

通常は  $\bar{E}$  の定義に於ては恆容の反應を取り扱ふことに對應し容積一定のもとに微分を行ふのであるが、ここでは恆壓下の反應を考へ微分は  $P$  一定として行つた。従つて (32), (33) の  $\bar{E}$  は活性化エンタルピーと稱した方がむしろ適切であるが、習慣に従つてやはり活性化エネルギーなる名稱を用ひて置いた。

さて逆反應を正確に考慮に入れた活性點1個當りの反應速度  $v_0$  は、生成系を  $\epsilon$ 、正反應の部分を  $\bar{v}_0$ 、逆反應の速度を  $\bar{v}_0$  とすれば

$$v_0 = \bar{v}_0 - \bar{v}_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_n a_n \lambda_n} (\lambda_\delta - \lambda_\epsilon) \dots\dots\dots (34)$$

よつて (32) の  $H_0$  のかほりに  $H_\epsilon$  と置けば逆反應に對する見掛けの活性化エネルギー  $\bar{E}$  を得る。 $H_0 - H_\epsilon$  は恆壓反應熱  $Q$  であるから

$$\bar{E} - \bar{E} = Q \dots\dots\dots (35)$$

(35) は反應熱  $Q$  を定義する。反應に對する化學量論的方程式が其のまま反應機構をも示すものとして得られたが、さうでなければ適當な正の整数の比  $m'$  を取れば

$$\bar{E} - \bar{E} = m'Q \dots\dots\dots (36)$$

の如く書けることが化學量論的方程式と反應機構とから判る。故に  $m'$  の違ふ二つの機構のどちらが成立してゐるかを  $\bar{E}$ ,  $\bar{E}$  の推定値より決定出来る場合がある。又機構を假定し實測値より解析に

よつて定めようとする媒介變數として  $\bar{E}, \bar{E}$  をとつた場合は  $\bar{E}$  が定まれば反應熱の知識から必然的に  $\bar{E}$  も定まってくることになる。

さて (34) を近似的に次の形で表はさう。

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} a_0^{**} \left\{ \lambda_{20} e^{-\frac{(H_s^{**}-H_2)}{kT}} - \lambda_{\xi 0} e^{-\frac{(H_s^{**}-H_\xi)}{kT}} \right\} \dots\dots\dots (37)$$

$$1 + \sum_n a_{n0} \lambda_{n0} e^{-\frac{Q_n}{kT}}$$

$\lambda_{20}$  等の添字を附けたものは溫度範圍を狭く取つて置けば溫度によつて殆ど變らない項である。正反應の部分だけに着目して見ると溫度を高めると分母の  $\Sigma$  の各項が小となり、分子の指數函數の項は  $H_s^{**}-H_2 > 0$  であれば急速に大となるから、正反應速度は兩効果合して益々大となる。 $\Sigma$  の各項が小となることは  $\theta_0$  が大となり  $\theta_n$  が小となること、即ち觸媒面が空になる傾向を示す。 $Q_2 > Q_1$  であれば  $\theta_2$  の減少の仕方は  $\theta_1$  より大であるから充分  $T$  が低ければ  $\theta_2 > \theta_1$  であるが  $T$  を高くするに従つて逆轉することもあり得る。此の種の考察は例へば  $\text{NH}_3$  合成に於ける觸媒面に於ける  $\text{H}_2, \text{NH}_3$  等の吸着の度合を追求する場合必要とならう。活性化エネルギーが大であるといふことは反應速度が小さいといふこと (溫度變化の割合は大きい) を表はしてゐるが、(32) より  $Q_n, \theta_n$  が大となれば反應速度が小さくなることが判る。次に (13) の  $\mu^*, \mu_2$  に (26) の定義を導入し且微分エントロピー  $s$  に対する

$$\mu_i = H_i - Ts_i$$

$$\mu^* = H^* - Ts^*$$

なる關係を参照すれば

$$\bar{m}v_0 = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{(\mu^*-\mu_2)}{kT}} = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{(s^*-s_2)}{k}} e^{-\frac{(H^*-H_2)}{kT}} \dots\dots\dots (38)$$

此の表現よりみれば若し遷移状態と始原状態の状態密度の差が大きければ、兩状態の無秩序性の差を示す  $s^*-s_2$  が容より離れた來て簡単に  $H^*$  と  $H_2$ 、或は  $E^*$  と  $E_2$  の差よりのみ反應速度を論ずることがいけなくなる。尙 (38) の  $s^*-s_2$  の内容を  $\bar{v}_0$  の表式より追求すれば

$$s^* - s_2 = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{m a^{**}}{1 + \sum_n a_n \lambda_n} \lambda_2 \right)$$

$$= k \ln m + s_s^{**} - s_2 + k \ln \theta_0 + \frac{1}{T} - \sum \theta_n Q_n \dots\dots\dots (39)$$

但し  $s_s^{**}$  は  $\mu_s^{**} = H_s^{**} - Ts_s^{**}$  を満足するものである。又 (39) に於て  $T$  によつて偏微分する場合は  $P$ , 觸媒量, 反應物の量等は恆定に保つて行ふのであるから  $\frac{\partial \ln m}{\partial T}$  は零としてある。又 (38) の  $\bar{m}v_0$  は單位體積當りのものであるから、ここに書かれてゐる  $\mu^*, s^*, H^*$  は單位體積當りのものである。

次に全壓  $P$  の影響は  $\lambda_i$  が分壓  $Pn_i$  に比例する點より、例へば正反應速度は  $\delta$  の多數の分子が含まれ、吸着し得る化學種  $n$  にはなるべく少い數の分子が含まれてゐる程  $P$  による變化は大きい。従つて高壓になれば多重衝突による徑路が優勢となり得る。NH<sub>3</sub> 合成は其の一例を提供する。尙熱力學ポランシヤル  $G$  體積  $V$  に對し

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

なる關係を参照すれば

$$\left(\frac{\partial \ln mv_0}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} (\ln \kappa m) - \frac{1}{kT} (V^* - V_\delta) \dots\dots\dots (40)$$

即遷移狀態に對する微分體積  $V^*$  が小さい程、又始原狀態に對する微分體積  $V_\delta$  が大きい程壓力變化は大きい。尙 (40) の  $V^* - V_\delta$  の内容を追求すれば

$$V^* - V_\delta = \frac{\partial \left\{ -kT \ln \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \lambda_\delta \right\}}{\partial P} = V_\delta^* - V_\delta + \sum_n \theta_n (V_n - V_{ns}) \dots (41)$$

$V_{ns}$  は  $n$  なる化學種の吸着狀態に對する微分體積、 $V_\delta^*$  は 1 個の活性點に對する遷移狀態にある系の微分體積である。

### § 6. 逆反應を正しく考慮すること

一般に或化學反應の研究は正反應のみが優勢である様な狀況か逆反應のみが優勢である狀況のもとに行はれる場合が多い。其は實測値よりの解析が容易であるか、實驗の遂行が容易であるといふ理由による。若し工業化に於ける狀況が逆反應が無視出來て事實上正反應だけを考慮すれば良い場合には、實驗よりの結果はそのまま化學工學的設計に使へるが、NH<sub>3</sub> 合成、SO<sub>2</sub> 酸化等の良く知られてゐる接觸反應に於てすらさうでない。例として SO<sub>2</sub> 酸化に於ける Monsanto 式をみよう。其の方式では SO<sub>2</sub> の SO<sub>3</sub> への變換率は平衡値の 96~97% に達する。反應管の前半で反應は急速に進み溫度が急昇する爲反應管を 2 個とし反應ガスは、第 1 管から第 2 管に移る途中で熱交換により冷却し、第 2 管に於ける反應量を増加する様にしてゐる。其の際第 1 管には觸媒全量の 30% を第 2 管には 70% を配置してあるが、第 1 管に於ける變換率は 80% に對し、第 2 管に於ては 80% より前記 96~97% 迄の變換を行ふに過ぎない。若し正反應だけを考慮するならば反應速度は第 2 管に於ても充分大きく、第 2 管の觸媒量はすつと少量で足りると結論するであらう。一般に反應を平衡點附近まで進ませようとするには、正反應のみならず逆反應の表式も正しく知り、操業上に於ける正逆兩反應の差を豫め知つて置かなければ設計に取りかかれぬ。

ところで實驗に於ては全壓、組成、溫度等を適當に與へて正逆兩反應を別々に測り、其を解析して正逆兩反應の表式を別々に作り、一般の場合には其の差を取れば良いと考へられるが、其は反

應機構が、實驗に於ける場合も着目してゐる工業化の状況でも同じであると假定してゐることになる。しかし反應機構は理論上、溫度、全壓、組成等の値によつて幾通りにも變り得るし、又實際さうなのである。例へば  $\text{SO}_2$  酸化に於ては溫度のみならず組成によつても機構が變化し、 $\text{NH}_3$  合成では全壓によつて機構が變化する。又機構が同じでも外見上の表式が溫度、全壓、組成によつて著しく異なつてくるとも考へられる。活性點に對して多量吸着してゐる化學種がかはつたり活動度係數の變化が其の原因となる。例へば  $\text{NH}_3$  合成に對して、必要なのは操業上と同じ高壓に於ける反應速度の値であるが、其の解析に必要な實測値が整備してゐる實驗は、後報で著者が其れによつて解析を行つた僅か二、三に過ぎない。それに反し實驗が容易である爲に常壓以下に於て  $\text{NH}_3$  分解を行つたものが多數ある。低壓に於ける分解實驗が高壓に於ける合成速度の推定に役立つ爲には、活動度係數の變化を無視し、機構が不變であるとしても  $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等の活性點に對する吸着の状況が高壓の場合と似てゐなくてはならない。

工業上の状況と離れた状況に於ける實驗は化學工學的基礎數値、表式を得ようとする今の目的からみれば、本來は統計力學的定義に従つて理論的に計算される管の諸量の中に含まれてゐる種々の常數を、其の様な實驗をする爲に行ふのであると言へよう。例へば或化學種の觸媒面に對する吸着熱等を推定すれば操業上に於ける反應速度値を推定するのに役立つかも知れない。しかしなるべくならば溫度、全壓、組成等を實際操業の値の近傍にとり、實測を行ひ、其から解析を行ふのに越したことはない。

其の場合には正逆兩反應の差を觀測するのであるが從來の取扱ひ方は甚だ不満足なものである。例へば  $\text{SO}_2$  酸化に於ける松井氏<sup>(3)</sup>の取扱ひ方は次の如くである。 $t$  を時間、例へば  $(\text{SO}_3)$  は  $\text{SO}_3$  の分壓、 $a$  を入口に於ける  $\text{SO}_2$  のモル分率、 $x$  を變換率とし、

$$\frac{d(\text{SO}_3)}{dt} = k \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)}$$

とする。更に  $\text{O}_2$  過剰より  $(\text{O}_2)$  は常數とし

$$a \frac{dx}{dt} = k \frac{1-x}{x}$$

此を積分して

$$\left( \ln \frac{1}{1-x} - x \right) = \frac{k}{a} t$$

次に  $t$  は入口ガス速度  $v$  に逆比例するとし又平衡を考慮し、前式の  $x$  を實驗溫度に於ける平衡値に對する變換率で置き換へて

(3) 松井、織田。工化、38 (昭 10)、352。

或は觸媒化學 第 3 卷 (昭 13) 硫酸製造法、59 頁。

論文及著述には (42) 式は  $v \left( \ln \frac{x'}{1-x'} - x' \right) = \frac{k'}{a}$  となつてゐるが誤植であらう。

$$v \left( \ln \frac{1}{1-x'} - x' \right) = \frac{K'}{a} \dots\dots\dots (42)$$

とした。これは逆反應を無視して計算して式は  $x$  に平衡値を入れても  $t \rightarrow \infty$  にならないから、 $x$  を  $x'$  で置き換へたまでであり、これで逆反應が正して求められたことには勿論ならない。

さて (34) に於て  $i$  を始原系に屬してゐる反應物に  $f$  を主成系に屬してゐる反應物に對應させ

$$\left. \begin{aligned} \lambda_2 &= \prod b_i P_{n_i} \\ \lambda_3 &= \prod b_f P_{n_f} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (43)$$

と書く。  $b_i$  等は温度のみによる因數を除けば活動度係數に對應する。  $P_{n_i}$  は  $P$  が小さい時は分壓に一致するが、以後形式的に  $P_{n_i}$  を  $i$  なる化學種の分壓と呼んで置く。次に

1. 分壓,  $P_{n_i}, P_{n_f}$  で表はされた平衡恆數  $K_P$  が知れてゐる。
2.  $b_i, b_f$  は  $P$  と  $T$  のみにより  $n_i, n_f$  等には殆ど無關係である。

とする。2番目の假定は Lewis-Randall の Fugacity の定律と言はれてゐるものに相當する。さうすれば平衡の組成に對して  $\lambda_2 = \lambda_3$  となるから、

$$b_1 \equiv \prod b_i, \quad b_2 \equiv \prod b_f \dots\dots\dots (44)$$

と置けば

$$b_1 \left( \prod P_{n_i} \right)_{e_1} - d_2 \left( \prod P_{n_f} \right)_{e_1} = 0 \dots\dots\dots (45)$$

添字の  $e_1$  は平衡に對する値を意味する。即

$$b_2 = b_1 \frac{1}{K_P} \dots\dots\dots (46)$$

以上の敘述は  $K_P$  の形を定義する。反應を表はす化學量論的方程式が其のまま反應機構を示してゐる場合であるが、若しさうでなければ (36) と同様の  $m'$  に對して

$$b_2 = b_1 \frac{1}{(K_P)^{m'}} \dots\dots\dots (47)$$

となる。そこで  $mv_0$  を次の如く表はせば、

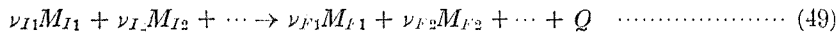
$$mv_0 = d_1 \prod P_{n_i} - d_2 \prod P_{n_f} \dots\dots\dots (48)$$

$d_1, d_2$  は温度、全壓を一定としても組成によつて變るのが一般であるが、其の比は (34), (43) 等を参照し、 $b_1$  と  $b_2$  の比になることを知るから (46), (47) により、其の比は組成に殆どよらないこととなる。即  $d_1$  を知るならば必然的に  $d_2$  も定まつてくる。一見して逆反應を考慮することは解析によつて定めなければならぬ媒界變數の個數を2倍にする如く思はれるが、1, 2, の假定があれば正反應の表式に含まれてゐる媒界變數の値を定めると逆反應も必然的に定まることになり、さう複雑さを増

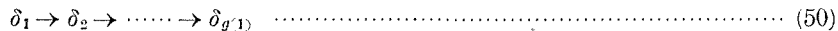
すわけではない。接觸反應に於ても正逆反應の比に關する限り均一反應と同様  $\lambda_2$  を  $\lambda_3$  の比になるのである。  $d_1$  等は  $P, T$  のみならず組成にもよるのが一般であるが、變數の或範圍内では  $\theta_0, \theta_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) の内の一つが殆ど 1.0 になる傾向を持ち、其の範圍では吸着化學種の分壓に關する因子をのぞけば、組成によらず大體一定となる傾向を持つ。

### § 7. 反應機構と反應速度. 律速段階の溫度, 全壓, 組成による變化

着目してゐる反應に對する化學量論的方程式を



とする。此から直に反應機構を  $\nu_{I1}$  個の  $M_{I1}$ ,  $\nu_{I2}$  個の  $M_{I2}$  等が互に作用して 1 回の反應が進むと速斷することは出来ない。即化學量論的方程式はかならずしも反應機構を表はしてゐるわけではない。さてある系  $\delta$  を取つた時、其の中に含まれてゐる原子が相互に結合して種々な分子、イオン等になつてゐる。其の全體としての状態に着目し、 $\delta$  の種々に區別出来る状態を  $\delta_1, \delta_2, \dots$  等で示さう。反應は次の如く進むものとする。



$g(1)$  は或正の整数である。 $\delta_j$  より  $\delta_{j+1}$  への變化で  $\delta_j$  に屬してゐるすべての化學種が、他のものに變化するとは限らない。即ち一般に  $\delta_j$  から  $\delta_{j+1}$  への反應段階に於て不變なるもの、換言すれば  $\delta_j$  と  $\delta_{j+1}$  の中に同じ形で共通に含まれてゐる化學種があると考へなくてはならないから此を  $\delta_j$  としよう。前節まで使用した始原系  $\delta$ , 生成系  $\varepsilon$  は  $(\delta_j - \delta_j)$  の中の一つと見做せば良い、又 (49) なる反應の各段階を (50) の如く表はした場合  $\delta$  はなるべく  $\delta$  に屬してゐる原子の個数が小さくなる様にするべきであらう。

$$\lambda_j = \lambda(\delta_j - \delta_j) \lambda_{\bar{j}} \quad (51)$$

さて遷移状態法を適用する様な反應は定常的に  $\delta_1$  より  $\delta_{g(1)}$  まで變化する。即全ての  $j$  について  $\delta_j \rightarrow \delta_{j+1}$  の速度は皆等しいとする。(34) の  $\delta$  として  $(\delta_j - \delta_j)$  を  $\varepsilon$  として  $(\delta_{j+1} - \delta_j)$  を取つた場合の  $a^* a_j^*$  を等と記し各段階に對する觸媒充填層單位體積當りの活性點の數を  $m_j$  等と書き

$$\frac{1}{W_j} \equiv \frac{1}{\lambda_{\bar{j}}} \kappa_j \frac{kT}{h} m_j \frac{a_j^*}{1 + \sum a_{jn} \lambda_{jn}} \quad (52)$$

と置けば單位體積當りの反應速度  $U$  は次の如く表はされる。

$$U = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{W_1} = \dots = \frac{\lambda_j - \lambda_{j+1}}{W_j} = \dots = \frac{\lambda_{g(1)-1} - \lambda_{g(1)}}{W_{g(1)-1}} = \frac{\lambda_1 - \lambda_{g(1)}}{\sum_j W_j} \quad (53)$$

$\sum W_j$  の中  $W_k$  のみが非常に大きければ

$$\lambda_j \doteq \lambda_{j+1}, \quad (j \doteq k) \quad (54)$$

となる。  $\delta_k \rightarrow \delta_{k+1}$  なる反應段階を律速段階と呼んでゐる。律速段階の速度即  $(\delta_k - \bar{\delta}_k) \rightarrow (\delta_{k+1} - \bar{\delta}_k)$  の速度を考へれば  $U$  は興へられたことになる。  $j \neq k$  なる全ての  $\delta_j \rightarrow \delta_{j+1}$  なる段階は (54) より部分平衡にあると呼ばれ次の如く表はす。

$$\delta_1 \rightleftharpoons \delta_2 \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons \delta_k \rightleftharpoons \delta_{k+1} \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons \delta_{g(l)} \dots \dots \dots (55)$$

若し  $W_j$  と  $W_k$  ( $j < k$ ) が同じ程度の量であれば  $\delta_j \rightarrow \delta_{k+1}$  なる段階を考へ此が律速的とし抵抗は  $(W_j + W_k)$  で興へられるとすれば良い。

以上は  $\delta_1$  より  $\delta_{g(l)}$  に到達する徑路が (50) で表はされる唯一つとしたのであるが、次の如く例へば  $L$  個の徑路が期待されるのが普通である。

$$\delta_{r1} \rightarrow \delta_{r2} \rightarrow \dots \rightarrow \delta_{r,g(r)} \quad r = 1, \dots, L \dots \dots \dots (56)$$

但し  $g(r)$  は  $r$  によつて定まつてゐる正整數である。全ての  $r$  について出發點の  $\delta_{r1}$  及び到達する状態  $\delta_{r,g(r)}$  は同じである。又異なつた徑路に同じ  $\delta_j$  が表はれることもあり得る。さて流動的に接觸反應を行はせる場合は  $\delta_{r1}$  及び  $\delta_{r,g(r)}$  として流動相中に存在してゐる状態を取らなければならぬ。さうすれば流動相より觸媒細穴入口への擴散、細穴内擴散等の過程も (56) の段階の一つとして取つて置かなければならぬ。擴散は正逆兩反應を考慮に入れた方式で取り扱へるから、抵抗  $W_i$  を適當に取れば (53) の形式は成立する。さて  $r$  番目の徑路に對する (53) の  $U$  を  $U_r$  とすれば  $r$  の異なつた値に對する  $U_r$  は大きさに於てオーダーが違ふのが普通であるから、觀測にかかるものは  $\sum U_r$  であるが事實上最大の  $U_r$  の値である場合が多いであらう。

かくて反應動力學的研究は先づ豫想し得る徑路の中の  $U_r$  の最大な徑路及び其の徑路の中の律速段階はどこかを決定しなくてはならない。原理的には各徑路、律速段階を假定し理論式より  $U_r$  を計算して比較してみれば、其の問題は自動的に解決される筈であるが此を實行することは殆ど不可能である。

そこで律速段階を假定して、未定の媒界變數を含めて或程度  $U$  の表式を定め、實測値に適合する様未定の媒界變數を定めるといふことになる。かかることが出來たならば假定した律速段階が正しいものの候補者として許され同時に速度表式が定まる。

(52) の  $\bar{E}$  を求める爲  $\log m v_0$  對  $\frac{1}{T}$  の圖を畫いてみて數本の直線部分が出來たならば、其は各々の溫度範圍で律速段階が違ふことを意味する。一般に

溫度  $T$ 、全壓、組成等の内一つだけを連続的に變化させて反應速度の變化を追跡した場合、變化させてゐる變數が或値附近を越えると、其の點までの變化の仕方より豫想する値に比し、大きな速度値がみられる時は、律速段階を含む徑路そのものが別なものに移つたことを意味し、反對に豫想する値より小さな速度値がみられる時は、徑路は同じであるが律速段階が變つたことを意味する。

溫度が大きくなると徑路は  $\bar{E}$  が大きい方へ、律速段階は  $\bar{E}$  の小なる方へ移る。後報で述べる様に

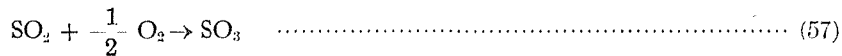
SO<sub>2</sub> 酸化は此の例を提供する。圧力が増加すれば多重衝突による徑路が優勢となる傾向にあることは前述した。更に組成によつても律速段階が變化することは SO<sub>2</sub> 酸化にみられる。かくて  $T, P$ , 組成等によつて律速段階が幾通りにも變化し得、従つて又速度表式の形も變つてくる筈であり、又事實さうなのであるから反應速度の解析は可及的に廣い範圍で行ふ必要があることを強調しなければならぬ。

### § 8. 應用別 Pt-MgSO<sub>4</sub> 觸媒による SO<sub>2</sub> 酸化速度の解析

本報所論の應用例として松井、織田兩氏<sup>(3)</sup>の MgSO<sub>4</sub> を擔體とした Pt 觸媒による SO<sub>2</sub> 酸化速度の實驗より、逆反應を考慮し反應速度の表式を求めてみよう。5g の觸媒を内徑 1.3 cm, 長さ 5 cm の反應管に充填して流動法によつた實驗である。Pt は全體で  $10^{-3} \times 5$  g 程度であるから、1 cm<sup>3</sup> 當り  $10^{-4} \times 7.5$  g 程度含まれてゐる筈である。

#### a) 解析への準備.

標準とする化學量論的方程式を



とする。此に對する平衡恆數  $K$  は Bodenschein の測定値より松井氏が作つた次式による。

$$\log K_P = \frac{5174.3}{T} + 0.50755 \log T - 6.4243 \quad \dots\dots\dots (58)$$

次の記號を使ふ。

$N_0$ : 入口の單位斷面當り單位時間に透入した氣體の總モル數. mol / cm<sup>2</sup>. sec.

$N_1$ : SO<sub>3</sub> の或位置に於ける單位斷面を單位時間に通過するモル數.

$N_2$ : 同上 SO<sub>2</sub> のもの.  $N_{2,0}$  は  $N_2$  の入口の値.

$N_3$ : 同上 O<sub>2</sub> のもの.

$y$ :  $N_1 / N_0$ .

$x$ :  $N_1 / N_{2,0}$  變換率である. § 1 等で軸座標を  $x$  としてゐるが混同のおそれがあるまい.

$S_1$ : 入口に於ける SO<sub>2</sub> のモル分率.

$S_2$ : 同上 O<sub>2</sub> のもの.

(5) に於て  $v_1 = 1.0$  とし  $y$  のかほりにここで定義した變換率  $x$  を用ひれば

$$mv_0 = \frac{S_1}{\frac{d(l \cdot c)}{dx}} = S_1 \frac{dx}{d\left(\frac{l}{N_0}\right)} \quad \dots\dots\dots (59)$$

によつて  $mv_0$  の數値が求められる。  $mv_0$  は  $T, P$  を一定にしておけば組成の函數として表はされ

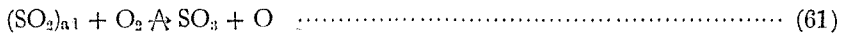
\* 觸媒化學 第3卷 51頁.

る。即  $\text{SO}_2$  の分壓 ( $\text{SO}_2$ ) 等によつて與へられる筈である。  $\text{SO}_3$  が  $N_1$  モル生成されれば、ガスの總モル數は  $N_1/2$  モル減るから各化種種の分壓は入口組成  $S_1, S_2$  を媒界變數としての函數として次の如く表はされる。

$$\left. \begin{aligned} (\text{SO}_2) &= P \frac{N_{2,0} - N_1}{N_0 - \frac{N_1}{2}} = P \frac{S_1 - y}{1 - \frac{y}{2}} = P \frac{S_1(1-x)}{1 - \frac{S_1x}{2}} \\ (\text{SO}_2) &= P \frac{N_{2,0} - \frac{N_1}{2}}{N_0 - \frac{N_1}{2}} = P \frac{S_2 - \frac{S_1x}{2}}{1 - \frac{S_1x}{2}} \\ (\text{SO}_3) &= P \frac{N_1}{N_0 - \frac{N_1}{2}} = P \frac{S_1x}{1 - \frac{S_1x}{2}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (60)$$

b) 反應機構と速度表式との對應。

$(\text{SO}_2)_{a1}$  を以て吸着狀態の  $\text{SO}_2$  を示すものとし



なる反應機構を假定してみる。更に生成物  $\text{SO}_3$  が活性點を殆ど占有してゐるとする。即ち

$$\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0 \dots\dots\dots (62)$$

とすれば (34) の分母  $(1 + \sum a_n \lambda_n)$  は (15) より判る様に  $a_{\text{SO}_3} \lambda_{\text{SO}_3}$  だけを考慮すればよい。又次の部分平衡の條件がある。

$$\left. \begin{aligned} \text{SO}_2 \rightleftharpoons (\text{SO}_2)_{a1}, \quad \lambda_{(\text{SO}_2)_{a1}} &= \lambda_{\text{SO}_2} \\ 2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2, \quad (\lambda_0)^2 &= \lambda_{\text{O}_2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (63)$$

$\lambda_i$  は分壓  $P_{n_i}$  に比例することを考慮し、(34) より觸媒充填層單位體積當りの  $\text{SO}_2$  酸化速度  $mv_0$  は、 $a_1$  及び  $a_2$  を組成によらない數として

$$mv_0 = a_1 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - a_2 \frac{(\text{SO}_3)(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}{(\text{SO}_3)}$$

平衡を與へる組成に對し  $mv_0 = 0$  であるから

$$a_2 = a_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}{(\text{SO}_3)} \right\}_{e1} = a \frac{1}{K_p}$$

即ち反應機構として (61) (62) を假定すれば反應速度表式は一つの  $a_1$  なる媒界變數を含む次の形となる。<sup>\*</sup>

\* (64) の正反應の部分は松井氏等の式と同形である。(36), (47) の  $m'$  は此の場合 1.0 である。

$$mv_0 = a_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_P} (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \equiv a_1 A(x) \quad \dots\dots\dots (64)$$

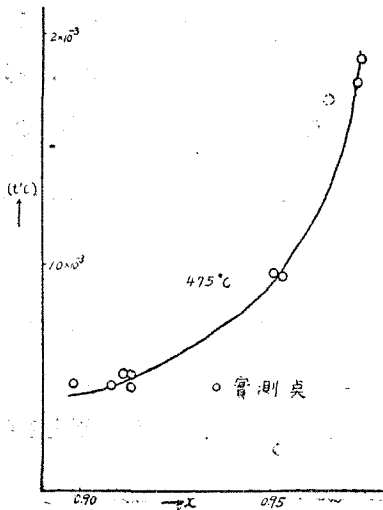
よつて §.1 の方法により, (59) より,  $mv_0$  の値を求め  $mv_0$  對  $x$  の對應を知り  $mv_0$  對  $A(x)$  の圖を畫いた場合, 其が原點を通る直線をなせば其の直線の傾として未定の媒界變數  $a_1$  が定まる. 同時に假定した機構が正しいものの候補者の一つとして許されることになる.

c) 實測値に適合する反應速度表式を作ること.

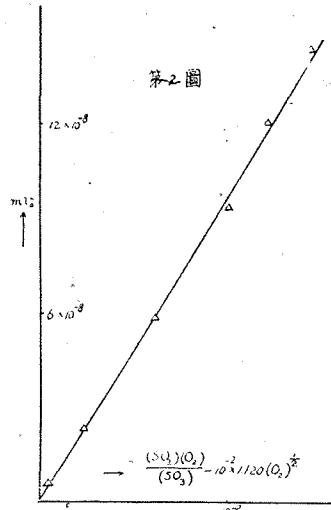
松井氏等の實驗では  $S_1 = 0.07, S_2 = 0.1953, P = 1.0$  である. 一例として  $475^\circ\text{C}$  のものの解析を示さう. 第1圖の如く ( $v$ ) 對  $x$  の圖を引き (59) の微分を圖式的に行ひ, 種々なる  $x$  に對して  $mv_0$  を定めた. 次に  $475^\circ\text{C}$  の  $\frac{1}{K_P}$  は  $10^{-2} \times 1.12$  であるから  $x$  に對し

$$A(x) = \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-2} \times 1.12 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}$$

を計算し  $mv_0$  對  $A(x)$  の圖を引くと第2圖の如く原點を通る直線となる. 但し  $\Delta$  は計算を行つた點であつて任意的なものである.



第 1 圖



第 2 圖

此より (64) が成立してゐることを知り, 直線の傾きより  $a_1 = 10^{-6} \times 9.66$  を得る. 即ち

$$475^\circ\text{C}, \quad mv_0 = 10^{-6} \times 9.66 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-7} \times 1.08 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (65)$$

同様にして

$$400^\circ\text{C}, \quad mv_0 = 10^{-6} \times 1.71 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-9} \times 3.48 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (66)$$

$450^\circ\text{C}$  の測定値よりは入口流速 100 c.c/min. 或は 197 c.c/min, 附近の測定値よりの點が直線上にの

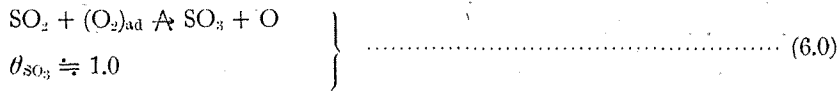
らない。此は疑問として解析を省略した。(65), (66) の  $a_1, a_2$  より正逆兩反應に對する見掛けの活性化エネルギーを求め、結局  $400^\circ\text{C} \sim 475^\circ\text{C}$  に於ける  $m v_0$  の表式が温度、組成の函数として (同範圍で反應機構が變らないものとし) 次の如く定められた。

$$400^\circ\text{C} \sim 475^\circ\text{C}, \quad m v_0 = 10 \times 5.62 \frac{e^{-\frac{23200}{RT}} (\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^5 \times 2.70 e^{-\frac{45900}{RT}} (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (67)$$

$\bar{E} - \bar{E}$  は (57) に對する反應熱  $22.7 \text{ kcal/mol}$ , となつてゐて (35) が確に成立してゐる。又  $\bar{E}$  の内容は (32) より  $H_{\text{SO}_3^*} - H_{\text{SO}_2} - H_{\text{O}_2} + Q_{\text{SO}_3}$  である。

さて (64) を與へる機構は (61), (62) のみでない。

例へば



でもよい。又此の實驗狀況では  $(\text{O}_2)$  殆ど一定になつてゐるので  $(\text{O}_2)$  の速度表式に對する影響は決定されたと言へない。此の實驗を説明する限りに於ては (64) に  $(\text{O}_2)$  の任意の冪を乗じた様な表式を結果する反應機構も正しいものの候補者の一つとして許される。

### 要 約

先づ單一反應に對して恒温、恒壓流動法による實驗より逆反應を正しく考慮しつつ反應速度を解析する新方法を提出した。此の方法では少くとも工業的に必要な反應速度の數値は定め得るのである。次に此の方法を並行反應等が起る場合に擴張した。又接觸反應に對する遷移狀態法よりの一般式を觸媒構成粒子の一部が離脱して中間化合物を作り得る場合にまで擴張し、又其の形式は一つの活性點に多數の化學種が存在し得る一般的狀況に於ても適用し得ることを示した。

見掛けの活性化エネルギーに對し遷移狀態法より其の内容を明きらかにした、終りに反應機構が温度、全壓、組成等によつて幾通りにも移り得ることを強調し、應用例として  $\text{Pt-MgSO}_4$  觸媒による  $\text{SO}_2$  酸化速度を解析した。

終りに臨み本研究を指導された岡本教授に謝意を表はす。