HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	接觸反應に對する工學的研究（III） ： 高壓に於けるアムモニア合成速度に就いて
Author(s)	進藤, 益男
Citation	北海道大學工學部彙報, 3, 136-150
Issue Date	1949-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42502
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_136-150.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

接觸反應に對する工學的研究 (III)

高壓に於けるアムモニア合成速度に就いて

進藤益男

(昭和 22 年 8 月 30 日)

On the Synthetic Velocity of Ammonia at High Pressure

Shindo Masuo

We have a few chemical kinetic study on the synthesis of ammonia at high pressure, although inaccurate and unsatisfactory from the engineering standpoint. The author is in success to obtain the reasonable reaction velocity expressions by applying the new analytical method to the experimental datas by Larson and others. It is concluded that the two mechanisms prevail over the different pressure range as the following expressions show :—

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{3.079}{K_p} \right\} \qquad P < 600 \text{ atm} \qquad \text{(Double Collisoin)}$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{P^2(1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_p} P(1-x) \right\} \qquad 1000 \text{ atm} < P \qquad \text{(Triple Collisoin)}$$

where mv_0 means the synthetic velocity of ammonia per unit volume of catalyzer and the two terms on the right hand side are the forward and backward reaction rate.

The retardation of ammonia adsorbed on the catalyzer is quantitatively expressed in the formulae, when the mol fraction of ammonia x is not too small. The mechanism of the poisoning action of water vapor is also discussed.

目　次

§ 1. 序　論 …… 167
§ 2. 從來の研究と其れに對する批判 …… 137
§ 3. 解析への準備 …… 139
§ 4. 反應機構と速度表式との對應 …… 140
§ 5. 31.6 atm (420 C 及び 450 C) 及び 100 atm (450°C) の測定より …… 143
§ 6. 10 atm (420°C 及び 450 C) の測定より …… …
§ 7. 反應ガス中の H_2O による阻害 …… …
§ 8. 100～1500 atm (475°C) の測定より．全壓による機構の移行 …… …
§ 9. 或る注意 …… …

§1. 序　論

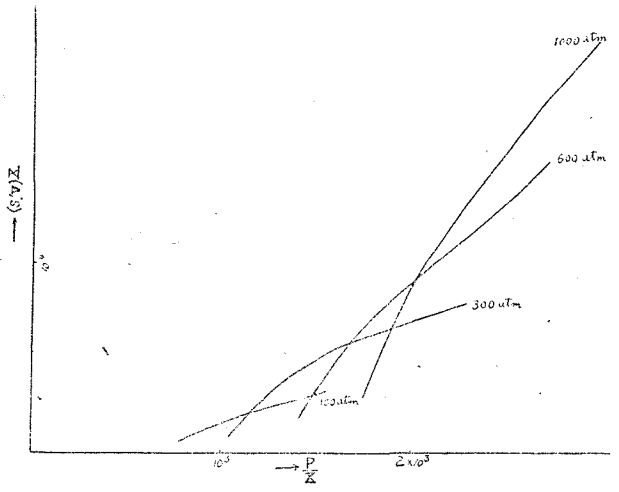
NH_3 合成は Haber の化學平衡に對する物理化學的研究に端を發し，Haber 及び Bosch によつて高壓裝置が製作され，此の操作に成功して以來急速に發達して現在の様な大工業となつたことは周知の通りである．しかも此れは他の種々なる高壓合成工業の手本となつたのであるから，種々なる方式に於ける設計方法等充分研究し盡されてゐる様に想像されるが事實はそうでない．反應條件，反應管の形狀等の決定等化學工學的問題に就いてみると，測定値の數の少い實驗より定性的傾向を察知し，化學者の勘に從つて設計が行はれてゐるのが現狀であらう．從つて種々なる方式に對し現在の操業狀況が最も有利であるとは限らない．裝置の方は急速に改め得られないとしても反應條件は定量的に追跡して有利に定めることは實用的に重要である．もつとも此のことは NH_3 合成に限つたことではなく，化學工業全般に於ても同様なのであるが，それならばこそ先ず典型的な高壓接觸反應である NH_3 合成に對して系統的設計が可能になる様にすることは，他の化學工業へも其の方法を順次及ぼして行く礎石となり得よう．論文 (I)[1] で了解した様に化學工學的研究にとつて第1番目に知らなければならないのは溫度，全壓，組成の種々なる値に對する反應速度の數値である．一步進めて其等を獨立變數とする反應速度表式を定める反應動力學的研究である．此れは又觸媒の系統的研究[2] に對しても必要である．NH_3 合成に對して多少定量的な研究[3],[4] がなされてゐるが，此は §2 で述べる様に前記の様な意味での動力學的研究ではない．實驗が容易なため常壓以下に於て NH_3 分解が種々なる觸媒を用い多數研究されてゐるが，此れに比較して肝心の合成速度の研究が殆ど無いのは意外であるが事實である．一步ひるがへつて常壓以下に於ける分解速度の研究は高壓合成速度の研究に對して有効であるかと言ふに，かならずしもそうとは斷定出來ないことは論文 (II)[2] §6 で注意したところである．著者は，とにかく論文 (II) の方法が適用出來る實測値がそろつてゐる Larson 及び Tour[5] の實驗及び Emett[6] によつて圖示されてゐるいづれも二重に助觸された鐵觸媒による實測値を出發點として動力學的研究を爲してみた．

§2. 從來の研究と其れに對する批判

Benton[3] は Unger[7], Larson & Tour[5] の實測値より，出口に於ける NH_3 のモル分率を X, 速度を V, 全壓を P, 觸媒層溫度を一定とすれば單位時間の收量 XV 對 P/X の圖を畫けば，其れは大體原

1) 進藤，接觸反應に對する工學的研究 (I).
2) 進藤，同上 (II).
3) Benton, Ind. Eng. Chem., **19** (1927), 494.
4) Finkelstein & Rabanik, Acta Physicochimica U.R.S.S. **3** (1935), 945.
5) Larson & Tour, Chem. & Met. Eng. **26**, II, (1922), 647.
6) Fixed Nitrogen (1932) VIII章, 227.
7) Unger, Disseration. Karlsruhe, 1911.
著者は此の文獻を見ることが出來なかつた爲，此の實測値の解析は行へなかつた．

點を通る直線となる，といふことを確めた．そして此れは合成速度が H_2 及び N_2 の分壓の相乘積に比例し NH_3 の分壓に逆比例するといふこと，及び NH_3 が觸媒面を殆ど覆つてゐるといふ考へを支持するものとした．此の研究は NH_3 合成に對する動力學的研究の重要な出發點を與へるが，其の研究結果である VX が P/X に比例するといふ事實は化學工學的設計資料とはなり得ない．我々にとつて出口の X こそまさに知らうとするものの一つであるのに，其が與へられたとした場合の議論だからである．此の觀點を離れても機構の推定も問題になる．NH_3 の分壓は入口から出口まで 0～PX と變化するのであるが，反應速度が NH_3 分壓に逆比例するといふことが，收量に對して出口のモル分率の逆數 $\frac{1}{X}$ に比例するといふ形でひびいてくるとするのは速斷であらう．しかも彼が確めた事實は彼が用ひた實驗狀況である 100 atm 程度をこへると成り立たなくなる．即ち 475°C, 100～1000 atm に對する Emett の値 (§ 8. 參照) を用ひ，出口の空間速度 $(S,'V)$ に對し，$(S,'V)X$ 對 $\frac{P}{X}$ の圖を第1圖の如く畫いてみると，Benton の主張する事實が正しければ一致してしまふ筈である各線が一致してゐない．しかし逆反應を正しく考慮した著者の解析によつて Benton の提出した機構は正しい機構の候補者として許し得ることが後に判る．



第 1 圖

Finkelstein 等[4] は逆反應を無視した次式

$$n = \ln\left(\frac{U_1}{U_2}\right) \Big/ \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$$

より反應次數 n を推定し $n \fallingdotseq 2.0$ を得，反應機構を推定した．U_1, U_2 は或る化學種の濃度 c が c_1, c_2 の時の反應速度 U の値である．此の研究では反應速度の數値，表式等工學的に必要な定量的結果を出してゐない上に，純化學的研究としてみても次の様な種々の不備がある．後節の解析で明らかな様に反應管の出口では逆反應は正反應の半分の程度になり，逆反應を無視した解析は全く不可である．又彼等は結局溫度を一定とし全壓を P_1, P_2 と變へた實驗より c_1, c_2 の代りに P_1, P_2 をとり (高壓に對する補正をなし) n を出してゐるから U_1 及び U_2 は組成 (各成分のモル分率) が同じである或る瞬間の U を取つて計算を行はねばならない筈である．ところが U として入口，出口の組成及び接觸時間 $\Delta\tau$ より $\Delta\tau$ 間の平均値をとつてゐる．$\Delta\tau$ 間に組成はどんどん變化してゐるのであるから，此の取扱ひは不正確なのは明らかである．又高壓に對する補正を始原系に對してだけ爲して活性系に對するものを考へてゐないのも片手落である．しかし $n \fallingdotseq 2.0$ として此れから想像した彼等の機構は，後に述べる様に正しい機構の候補者として認め得ることになる．

§3. 解析への準備

標準の化學量論的方程式を

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2\longrightarrow NH_3 \quad \cdots\cdots(1)$$

とする．全壓を P, i なる化學種のモル分率を n_i とし Pn_i を分壓と稱して置く．この様に定義された分壓を用ひて (1) に對應して定義される平衡恒數 K_p は，次の形で與へられてゐる Larson[8] の式で，一先ず評價することにする．

$$\log K_p=\frac{\alpha}{T}+\beta\log T+\gamma T+\delta T^2+I \quad \cdots\cdots(2)$$

T は溫度であり，$\alpha, \beta, \gamma, \delta, I$ は P によつて各々與へられてゐる．次の記號に用ひる．

N_0：入口の單位斷面當り單位時間に送入したガス總モル數　mol/cm^2. sec

N_1：任意の位置に於ける單位斷面を單位時間に通過する NH_3 のモル數

y：N_1/N_0

論文 II, §1 で提出した第2法を用ひることにする．即ち恒溫，恒壓のもとに送入速度 N_0 を種々に變へて出口組成 y を測定した結果より，觸媒充塡層單位體積當りの合成速度 mv_0 (mol/cm^3. sec) は次式の微分を圖式的に行ふことによつて其の數値を先ず求める．

$$mv_0=\frac{1}{\dfrac{d(t'.c)}{dy}}=\frac{dy}{d\left\{\dfrac{10^7\times 8.071}{(S.V)}\right\}} \quad \cdots\cdots(3)$$

m は單位體積當りの活性點の數，$(t_1'c)$ は反應管の長さを l (cm) とすれば $\dfrac{l}{N_0}$ で表はせる大略接觸時間に比例する量，(S,V) は入口ガスに對して計算された空間速度である．(3) の y は出口の値であるが，NH_3 合成の場合は y よりはむしろ NH_3 のモル分率 $n_{NH_3}\equiv x$ (論文 II に於ける軸座標を示す x と混同のおそれはあるまい) を，又 S,V) よりはむしろ出口ガスによつて計算される空間速度 (S',V) が用ひられる．(1) より NH_3 が N_1 モル生成されると，ガスは全體として N_1 モル減るから

$$\left.\begin{aligned}
&x=\frac{N_1}{N_0-N_1}=\frac{y}{1-y}\quad,\quad y=\frac{x}{1+x}\\
&\frac{1}{(S.V)}=\frac{1}{(S',V)(1+x)}\\
&mv_0=\frac{1}{(1+x)^2}\frac{dx}{d(t'.c)}=\frac{1}{(1+x)^2}\frac{dx}{d\left\{\dfrac{10^7\times 8.071}{(S'.V)(1+x)}\right\}}
\end{aligned}\right\}\quad\cdots\cdots(4)$$

8) Larson, J.A.C.S., 46 (1924), 367.
或は觸媒化學，第4卷 (昭13), 7頁.

となる.

§4. 反應機構と速度表式との對應

恆溫, 恆壓, 流動法による實驗値より (3) 或は (4) によつて mv_0 の數値を求めたならば, 次には逆反應を正しく考慮し, mv_0 の x の函數としての其の形を追求することになる. 夫れには種々の反應機構を假定し, 其の各々に就いて合成速度が x の函數として如何なる形であるかを定め, 其の中に含まれてゐる未定の媒界變數を, 先に求めて置いた mv_0 の數値に適合する様に定め得るかどうか調べることになる. 故に反應機構と表式との對應を豫め考察して置くと便利である.

先ず NH_2 が生成される段階を律速段階と假定すれば, 其の一つとして*

1. $H_2 + N_2 \rightleftarrows NH_2 + N$

$$2N \rightleftarrows N_2 \quad , \quad 2H \rightleftarrows H_2 \quad , \quad NH_2 + H \rightleftarrows NH_3$$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left(\lambda_{N_2} \lambda_{H_2} - \lambda_{NH_2} \lambda_N \right)$$

$$= \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{N_2} \lambda_{H_2} - \frac{\lambda_{NH_3}}{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \left(\lambda_{H_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

之は Benton の考へた機構に他ならない. 吸着狀態の H_2 を $(H_2)_{a1}$ 等と記することにすれば,

$$(H_2)_{a1} + N_2 \rightleftarrows NH_2 + N$$

等の場合も同樣な v_0 を得る. 此の樣な場合も始めに書いた式の中に含ませて置くことにする. 以下も同樣. 又部分平衡の表式は省略する.

2. $N + H_2 \rightleftarrows NH_2$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_{H_2} - \frac{\lambda_{NH_3}}{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

此の場合若し $\theta_0 \fallingdotseq 1.0$ であれば, 逆反應の部分は

$$\kappa \frac{kT}{h} a^* \frac{\lambda_{NH_3}}{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}$$

となる. 即ち NH_3 の分壓に比例し H_2 の分壓の $\frac{1}{2}$ 乘に逆比例することになり, NH_3 の分解に對する Engelhardt 及び Wagner[9] の場合に對する正しい機構の候補として許し得る.

次に律速段階として NH が出來る反應を假定すれば

3. $N + H \rightleftarrows NH$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{H_2} \lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\lambda_{NH_3}}{\lambda_{H_2}} \right\}$$

* 以下の反應速度表式の記號は論文 (II) を參照されたし.

9) Engelhardt u. Wager, Z. Phys. Chem., (B), 18 (1932), 369.

此は NH_3 分解に於ける Hinshelwood 等[10] の場合の候補の一つを與へる.

4. $N_2 + H \rightleftarrows NH + N$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{N_2} \left(\lambda_{H_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\lambda_{NH_3}}{\lambda_{H_2}} \left(\lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

5. $N + H_2 \rightleftarrows NH + H$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_{H_2} - \frac{\lambda_{NH_3}}{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

6. $N_2 + H_2 \rightleftarrows 2NH$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{H_2} \lambda_{N_2} - \left(\frac{\lambda_{NH_3}}{\lambda_{H_2}} \right)^2 \right\}$$

此は Finkelstein 等[9] が提出した機構に他ならない.

次に律速段階として NH_3 が出來る反應を假定すれば

7. $NH + H_2 \rightleftarrows NH_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\lambda_{H_2} \right)^{1\frac{1}{2}} - \lambda_{NH_3} \right\}$$

8. $NH_2 + H \rightleftarrows NH_3$

$v_0 =$ (7. と同形)

7. 及び 8. は NH_3 分解に於ける Frankenburger 及び Holder[11] の分解速度が NH_3 の分壓に關し一次なる場合の候補を與へる.

9. $NH_2 + H_2 \rightleftarrows NH_3 + H$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{H_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\lambda_{H_2} \right)^2 - \lambda_{NH_3} \left(\lambda_{H_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

次に脫着, 吸着等が律速的と假定すれば

10. $(NH_3)_{ad} \rightleftarrows NH_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\lambda_{H_2} \right)^{1\frac{1}{2}} - \lambda_{NH_3} \right\}$$

11. $N_2 \rightleftarrows (N_2)_{ad}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{N_2} - \frac{(\lambda_{NH_3})^2}{(\lambda_{H_2})^3} \right\}$$

---

10) Hinshelwood & Burk, J. Chem. Soc., **127** (1925) 1105.

11) Frankenburger & Holder, Trans. Farad. Soc. 28 (1932), 229.

12. $H_2 \rightleftarrows (H_2)_{ad}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{H_2} - \frac{(\lambda_{NH_3})^2_3}{(\lambda_{N_2})^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

13. $N \rightleftarrows (N)_{ad}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \left(\lambda_{N_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\lambda_{NH_3}}{(\lambda_{H_2})^{1\frac{1}{2}}} \right\}.$$

此れは NH_3 分解に於ける Winter[12] の場合の候補を與へる. 又此の場合 $\theta_N \fallingdotseq 1.0$ ならば逆反應は零次となり NH_3 分解に於ける Mittasch[13] の場合の候補を與へる.

次に三重衝突が律速的となる場合として, 例へば次のものを假定する.

14. $N_2 + 2H_2 \rightleftarrows NH_3 + N + H$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{N_2} \left(\lambda_{H_2} \right)^2 - \frac{(\lambda_{NH_3})^2}{\lambda_{H_2}} \right\}$$

さて入口の H_2 及び N_2 のモル數の比が 3 : 1 であるならば x の如何に拘らず夫れは 3 : 1 であつて

$$Pn_{NH_3} = Px \quad , \qquad Pn_{H_2} = \frac{3}{4} P(1-x) \quad , \qquad Pn_{H_2} = \frac{1}{4} P(1-x)$$

である. 今 $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ なる場合にのみ着目すれば反應速度表式の分母 $1 + \sum a_n \lambda_n$ の中では $a_{NH_3} \lambda_{NH_3}$ のみが効いてゐることになり他の項は省略出來る. λ_i は Pn_i に比例することを考慮すれば今の假定のもとでは機構 1. に對する速度表式は次の如くなる.

$$mv_0 = \frac{1}{Px} \left\{ \alpha_1 P(1-x) P(1-x) - \alpha_2 \frac{Px \{P(1-x)\}^{\frac{1}{2}}}{\{P(1-x)\}^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

$$= \alpha_1 \frac{P(1-x)^2}{x} - \alpha_2$$

α_1 及び α_2 は $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ より殆ど x に依らないと見做せる. 平衡の組成に對して $mv_0 = 0$ となるから

$$\alpha_2 = \alpha_1 \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} \right\}_{eq.} = \alpha_1 \frac{3.079}{K_p}$$

即ち

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{3.079}{K_p} \right\} \qquad \cdots\cdots (5)$$

$\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ の場合逆反應が零次となる機構は 1. ばかりでなく 7., 8. も同樣である. 又上の各機構

12) Winter, Z. Phys. Chem., [B] 13 (1931), 401.

13) Mittasch, Kuss u, Emert, Z. Elek. Chem., 34 (1928), 829.

に於て入口ガスの組成が 3:1 でなくても生成したものが一團となつて活性點を覆つてゐる場合も(例へば 1. に於て $\theta_{(NH_2+N)_{a1}} \fallingdotseq 1.0$) 逆反應は零次となる.

6. なる機構に對して $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} - \left(\frac{3.079}{K_p}\right)^2 \frac{x}{P(1-x)^2} \right\} \quad \cdots\cdots (6)$$

此の式は正反應の部分は (5) と同形なるに拘はらず逆反應の部分は異つてゐる. 此れは論文 II (36), (47) の m' が 2 なる場合である.

次に 9. なる機構 $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ ならば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{P^{\frac{1}{2}}(1-x)^{2\frac{1}{2}}}{x} - \frac{3.079}{K_p} P^{\frac{1}{2}} \left(1-x\right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \cdots\cdots (7)$$

又 14. なる機構, $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ ならば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{P^2(1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_p} P\left(1-x\right) \right\} \quad \cdots\cdots (8)$$

なる形となる.

§5. 31.6 atm. (420°C 及び 450°C) 及び 100 atm. (450°C) の測定より

Larson 及び Tour[5] は二重に助觸されたFe 觸媒に就いて出口空間速度を四通りに變へ, 出口の x を測定してゐる. 第1表は其の中, 不純物を含まない, H_2 と N_2 との入口の比が 3:1 の混合ガスを用ひた場合の 31.6 atm 及び 100 atm の測定値である. $(t'\cdot c)$ は $(S\cdot V)$ 及び x よりここで計算した値である.

第　1　表

$(S'\cdot V)$	31.6 atm　420°C		31.6 atm　450°C		100 atm　450°C	
	100 x	$(t'\cdot c)$	100 x	$(t'\cdot c)$	100 x	$(t'\cdot c)$
5000	6.65	$10^4 \times 1.514$	5.85	$10^4 \times 1.527$	14.10	$10^4 \times 1.415$
10000	5.46	〃 0.765	5.41	〃 0.765	11.60	〃 0.722
20000	4.24	〃 0.387	4.66	〃 0.386	9.50	〃 0.368
40000		〃 0.195	3.71	〃 0.195	7.00	〃 0.189

§3. に引用した方法によつて此の測定値を解析すれば

(31.6 atm ,　420°C ,　$0.040 < x$)

$$mv_0 = 10^{-9} \times 9.72 \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-6} \times 3.07 \quad \cdots\cdots (9)$$

$0.040 < x$ としたのは $0.040 > x$ なる x に對するものは此の實驗からは決定出來ないからである. 以下同樣. $x = 0.04$ で逆反應は既に正反應の 45% 程度に達してゐて, 逆反應を無視することは全く不可であることを示してゐる.

(31.6 atm , 450°C , $0.037 < x$)

$$mv_0 = 10^{-8} \times 1.860 \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-6} \times 8.47 \quad \cdots\cdots (10)$$

(9), (10) より見掛ける活性化エネルギーを求め

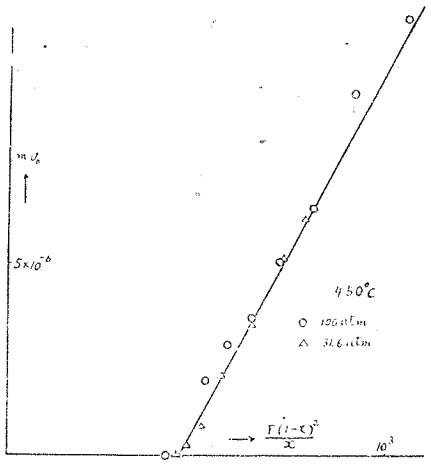
$$mv_0 = 10^{-2} \times 6.28\, e^{-\frac{31600}{RT}} \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{5} \times 1.40\, e^{-\frac{33800}{RT}} \quad \cdots\cdots (11)$$

正逆兩反應に對する見掛けの活性化エルネギーの差は (1) に對する反應熱 12.2 Kcal/mol になつてゐる. 次に 100 atm, 450°C に對しては論文 (II), 44) の活動度係數に對應するものが (遷移狀態に對するものを含めて) 31.6 atm の場合と異なつてくるし從つて又 K_p の値も少し異なるから, (10) と完全に一致しない. 即ち

(100 atm , 450°C , $0.07 < x$)

$$mv_0 = 10^{-8} \times 1.815 \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-6} \times 7.70 \quad \cdots\cdots (12)$$

第2圖は 31.6, 100 atm 如きも 450°C の解析に於ける圖を1例として示したものである. 橫座標軸上の點は $\frac{3.079}{K_p}$ を (2) の K_p を使つて計算した點である. △, ○ は計算した點を示し任意的なものである.



第 2 圖

此の圖より見て (5) の形式が略完全に成立してゐることが判る. よつて 30～100 atm, 420°～450°C, $0.037 < x$ では反應機構は 1, 7, 8, 等の一つ $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ であり, mv_0 は大體 (11) で與へられるとしてよい. 特に 1. のみと限定すれば Benton の考へをここで定量的に確證したことになる. しかし (6.) なる 2NH が出來る段階を律速的とする Finkelstein 等の機構に對する (6) 式の形も完全には否定出來ない. 例へば (10) の代りに

(31.6 atm , 450°C , $0.037 < x$)

$$mv_0 = 1.170 \times 10^{-8} \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-3} \times 2.607 \frac{x}{P(1-x)^2} \quad \cdots\cdots (13)$$

としても同程度に實測値を表はし得る. 1. 等の機構, 6. の機構の如きが正しいかはむしろ NH_3 分

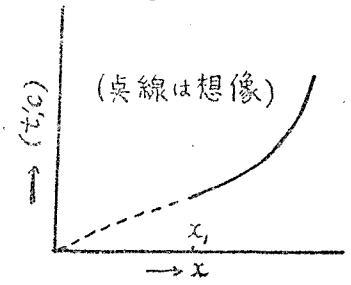
解に對する實測値より推定出來るであらう*. 以下 (5), (6) 兩形式が候補となり得る時は使ふ上から簡單である (5) の方のみを記することにする.

§6. 10 atm. (420°C 及び 450°C) の測定より

Larson 等の 10 atm (420°C 及び 450°C) の測定値及び此より計算した (t', c) を第2表として示す.

第2表 10 atm.

$(S'V)$	420°C		450°C	
	$100\,x$	(t', c)	$100\,x$	(t', c)
5000	2.65	$10^4 \times 1.568$	2.10	$10^4 \times 1.580$
10000	2.19	〃 0.789	1.95	〃 0.791
20000	1.71	〃 0.397	1.71	〃 0.397
40000	1.35	〃 0.199	1.59	〃 0.199



第 3 圖

前節で使用した (5) の形は $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ として他の θ を無視してゐる. NH_3 の分壓 Px が小となると此は當然許されなくなり θ_0, θ_{H_2}, θ_{N_2} 等を問題にしなければならない. $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ でなくなる Px の値が充分小さければ實用上は x の全範圍で $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ として近似出來るから差支へはないが, 測定値が $x_1 < x$ に對して與へられてゐる $(t'. c)$ 對 x の圖が定性的に第3圖の如くなると想像され $x_1 < x$ なる部分の表式は $x \to 0$ に從ひ異なつてくるかも知れない. 實際 $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ が成立しなくなる限界の Px が充分小さければ 10 atm の測定値に對しても (9), (10) なる表式が適合してゐる筈であるが, そうではない. 今 (9), (10) に a なる補正をなした次の形で夫れを見てみやう.

$$\left.\begin{aligned} &\text{10 atm, 420°C に對し} \\ &mv_0 = 10^{-9} \times 9.72 \frac{P(1-x)^2}{a+x} - 10^{-6} \times 3.07 \frac{x}{a+x} \\ &\text{10 atm, 450°C に對し} \\ &mv_0 = 10^{-8} \times 1.86 \frac{P(1-x)^2}{a+x} - 10^{-6} \times 8.47 \frac{x}{a+x} \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (14)$$

a は x によつて變り大略次の如くなる.

420°C	x	0.0135	0.015	0.018	0.021	0.024	0.0265
	a	0.0105	0.0104	0.0104	0.009	0.008	0.007
450°C	x	0.015	0.017	0.019	0.020		
	a	0.032	0.026	0.019	0.011		

* 著者の當してゐる研究室に於ける小林氏は或る工業用溶融鐵觸媒による分解速度の實驗を行ひ, 此を解析した結果比較的高溫の 541°C では 1. 等の, 448° C及び 518°C では 6. の機構が成立してゐることを見出してゐる (印刷の時追記).

反應速表式の中の遷移狀態に對する $a^{\ddagger}$, 吸着狀態に對する a_n は θ_0 か, ある θ_n の一つが殆ど 1.0 でなければ組成によつて變化するであらう. 故に (14) の $a:x$ は正確には $(\theta_0+\theta_{N_2}+\theta_{H_2}):\theta_{NH_3}$ とはならないが $a:x$ の大小關係の變化は $(\theta_0+\theta_{N_2}+\theta_{H_2}):\theta_{NH_3}$ の大小と同じ傾向になるであらう. a が溫度によつて增加するのは NH_3 の吸着熱が H_2 や N_2 のより大きいであらうこと, 或は θ_0 が增加することから了解し得る. 次に今の x の變化の範圍では H_2 や N_2 の分壓は殆ど變らないに拘らず x が大となるに從ひ a が急速に減少するのは $(H_2)_{ad}$ 等に對する隣接する $(NH_2)_{ad}$ よりの反撥ポテンシヤルが, 互に隣接する $(NH_2)_{ad}$ のよりも大きい爲 x の大となるに從ひ H_2 の吸着熱 Q_1 等が NH_3 の吸着熱 Q_2 に比べて速やかに小となることを示すものと解釋される. とにかく Px が小となれば $\theta_{NH_3}\fallingdotseq 1.0$ は破れ $\theta_0, \theta_{H_2}, \theta_{N_2}$ 等が問題となつてくる.

§7. 反應ガス中の H_2O による阻害

Larson 等の實驗によると CO を含む反應ガス及び H_2O を含む反應ガスの出口の x は兩ガスの入口に於ける CO の及び H_2O のモル分率が等しければ, 一致するといふ. 此れを

$$CO + 3H_2 \longrightarrow H_2O + CH_4 \quad \cdots\cdots (15)$$

によつて CO が急速に H_2O になり, 反應を阻害するのはいづれの場合も H_2O であると說明してゐる. よつて H_2O の阻害作用を問題にすれば CO, H_2O 兩者を論じたことになる.

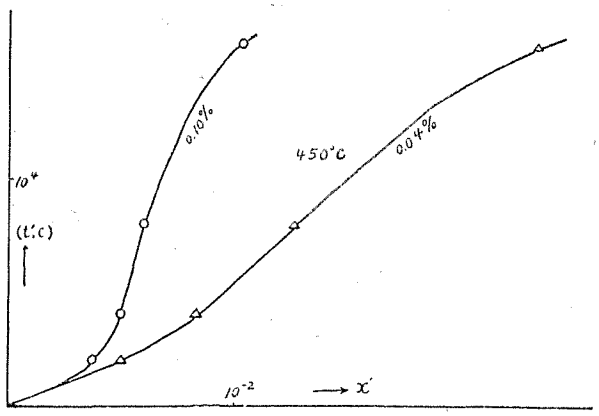
第3表に入口の H_2O モル分率 0.04×10^{-2}, 0.10×10^{-2} で行はれた Larson 等の測定値及び此れより計算した (t', c) を示す.

第3表 31.6 atm.

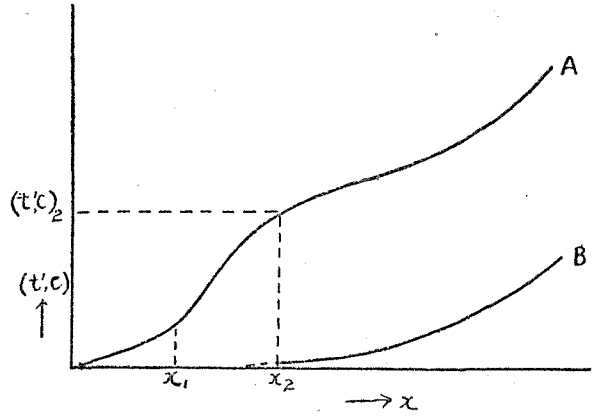
(S', V)	0.04% 450°C		0.04% 500°C		0.10% 450°C		0.10% 500°C	
	$100\,x$	(t', c)	$100\,x$	(t', c)	$100\,x$	(t', c)	$100\,x$	(t', c)
5000	2.36	$10^4\times1.576$	3.43	$10^4\times1.560$	1.04	$10^4\times1.596$	2.75	$10^4\times1.570$
10000	1.26	〃 0.796	2.60	〃 0.786	0.60	〃 0.801	1.63	〃 0.794
20000	0.83	〃 0.400	2.00	〃 0.396	0.50	〃 .0402	1.16	〃 0.398
40000	0.49	〃 0.201	1.22	〃 0.199	0.38	〃 0.201	0.78	〃 0.200

第4圖は溫度を 450°C と一定し H_2O の入口のモル分率を 0.04×10^{-2}, 0.10×10^{-2} としたものの (t', c) 對 x を圖示したものである. 其の內の一つの曲線を取り x の大なる場合を想像して加へた定性的な圖を第5圖 (A) として示す. 同圖の (B) は H_2O を含まない純粹なガスの場合の曲線であり (10) 等の如く表はされるものである. $x_2<x$ なる x に對しては A, B 兩曲線は平行な筈である. 其の傾きが反應速度を規定するからである. H_2O が存在する場合は x_1 附近で律速段階が變り x_2 附近で反應經路そのものを變じ H_2O が無い場合と同樣な速度となると想像される.

(t', c) は入口から出口までの反應ガスの接觸時間に大體比例することを考慮すれば, H_2O が存



第 4 圖



第 5 圖

在する場合は，x が x_2 になるまでに圖の $(t', c)_2$ に對應する多大の時間を費し $x_2 < x$ に於ては H_2O を含まぬ場合と一致する．接觸時間を反應管の觸媒充塡層の長さに對應させてみると x が x_2 程度になる迄の反應管の前部に於ける反應速度が小さく此の部分の能率が惡く，H_2O が少量あると，そうでない場合に比し $(t', c)_2$ に相當する長さだけ餘分に必要となる．

さて微量な H_2O の入口に於けるモル分率を S とすれば任意の場所に於けるモル分率は

$$\frac{N_0 S}{N_0 - N_1} = \frac{S}{1-y} = S(1+x)$$

微量な H_2O が合成速度に影響する場合の反應機構としてさし當り次の二つを考察して置く．

1. (5) 式の導入に於て $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ を $\theta_{H_2O} \fallingdotseq 1.0$ で置き換へると

$$mv_0 = a_1 \left\{ \frac{P(1-x)^2}{S(1+x)} - \frac{3.079}{K_p} \frac{x}{S(1+x)} \right\} \quad \cdots\cdots (16)$$

2. H_2O が單に吸着によづて反應を阻害してゐるのではなく $(H_2O)_{ad}$ が N_2 と反應するとすれば

$$H_2O \rightleftarrows (H_2O)_{ad}$$

$$(H_2O)_{a1} + N_2 \nrightarrow NH_2 + N + O$$

$$O + H_2 \rightleftarrows H_2O$$

更に $\theta_{H_2O} \fallingdotseq 1.0$ とし

$$mv_0 = a_1 \left\{ P(1-x) - \frac{3.079}{K_p} \frac{x}{1-x} \right\} \quad \cdots\cdots (17)$$

さて第5圖に於て $0 \sim x_1$ で示される部分を解析してみよう．此の部分に於ける mv_0 は第4圖よりみると S に無關係で其の上殆ど一定値である．500°C に對しても同樣な傾向を持つ．此れは本節 2.

なる機構が成立してゐるとすれば了解される.

$$(31.6\ \text{atm},\quad 450°\text{C},\quad S < 0.1\times10^{-2},\quad x = 0.003)$$

$$mv_0 = 10^{-8}\times 6.58\,P(1-x) - 10^{-5}\times 2.96\,\frac{x}{1-x} \qquad \cdots\cdots (18)$$

$$(31.6\ \text{atm},\quad 500°\text{C},\quad S < 0.1\times10^{-2},\quad x = 0.003)$$

$$mv_0 = 10^{-7}\times 2.56\,P(1-x) - 10^{-4}\times 2.05\,\frac{x}{1-x} \qquad \cdots\cdots (19)$$

(18), (19) より

$$(31.6\ \text{atm},\quad 450°\sim500°\text{C},\quad S < 0.1\times10^{-2},\quad x < 0.003)$$

$$mv_0 = 10\times 6.15e^{-\frac{29700}{RT}}P(1-x) - 10^{-8}\times 2.92\,e^{-\frac{43700}{RT}}\frac{x}{1-x} \qquad \cdots\cdots (20)$$

即ち微量の H_2O が存在する時は單に H_2O によつて活性點が覆はれて反應が阻害されてゐるのではなく，吸着してゐる H_2O と N_2 とが反應し，其の速度が通常の狀態に比し遲いといふことになる．此れは第5圖の $0\sim x_1$ の部分であるが $x_1\sim x_2$ の部分では更に反應速度が低下してゐる．此れは生成された NH_3 と H_2O が活性點に於て NH_4OH に似た結合を作り覆つて居る爲と考へられる．NH_3 が x_2 程度になると，NH_3 が H_2O を活性點より追ひ出し通常に復するものと想像する．

§8. 100—1500 atm (475°C) の測定より. 全壓による機構の移行

Emmett[6] は二重に助觸された標準的觸媒に對する米國窒素研究所に於ける測定値より，全壓が 100, 300, 600, 1000, 1500 atm の場合に就いて各々の出口の x 對 (S, V) の關係を圖示してゐる．其の圖より x を讀み，それから計算した (t', c) と共に第4表に示す.

第 4 表

(S', V)	1500 atm		1000 atm		600 atm		300 atm		100 atm	
	x	(t', c)	x	(t', c)	x	(t', c)	x	(t', c)	x	(t', c)
5000	0.697	$10^4\times0.951$	0.571	$10^4\times1.027$	0.420	$10^4\times1.136$	0.276	$10^4\times1.265$	0.123	$10^4\times1.436$
7500	.681	〃 .640	.554	〃 .692	.404	〃 .766	.263	〃 .851	.116	〃 .964
10000	.666	〃 .485	.538	〃 .525	.388	〃 .582	.251	〃 .645	.110	〃 .727
15000	.636	〃 .329	.509	〃 .357	.361	〃 .395	.229	〃 .438	.099	〃 .490
20000	.610	〃 .252	.481	〃 .272	.338	〃 .302	.211	〃 .333	.090	〃 .371
30000	.563	〃 .172	.435	〃 .187	.297	〃 .208	.181	〃 .228	.078	〃 .250
40000	.524	〃 .132	.397	〃 .145	.268	〃 .159	.160	〃 .174	.069	〃 .189
50000	.490	〃 .108	.368	〃 .118	.248	〃 .129	.143	〃 .141	.064	〃 .152
60000	.462	〃 .092	.342	〃 .100	.231	〃 .109	.130	〃 .119		
70000	.436	〃 .080	.321	〃 .087	.219	〃 .095				
80000	.415	〃 .071								

此れを解析すれば

(100 atm , 475°C , $0.065 < x$)

$$mv_0 = 10^{-8} \times 2.07 \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-5} \times 1.20 \quad \cdots\cdots (21)$$

(300 atm , 475°C , $0.13 < x$)

$$mv_0 = 10^{-8} \times 4.21 \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-5} \times 2.27 \quad \cdots\cdots (22)$$

(600 atm , 475°C , $0.22 < x$)

$$mv_0 = 10^{-8} \times 5.26 \frac{P(1-x)^2}{x} - 10^{-5} \times 2.35 \quad \cdots\cdots (23)$$

例へば 300 atm, $x = 0.15$ で逆反應は正反應の 38% に達し, 逆反應を無視して解析することは不可能であることが判る. §5. 同樣 (6) の形式による表現は記さない. 1000, 1500 atm に對しては (5), (7), (8) の三つの形式を試みた結果, (8) が最も妥當と認められた.

(1000 atm , 475°C , $0.32 < x$)

$$mv_0 = 10^{-10} \times 1.36 \frac{P^2(1-x)^3}{x} - 10^{-8} \times 4.13\, P(1-x) \quad \cdots\cdots (24)$$

(1500 atm , 475°C , $0.42 < x$)

$$mv_0 = 10^{-10} \times 1.49 \frac{P^2(1-x)^3}{x} - 10^{-8} \times 2.64\, P(1-x) \quad \cdots\cdots (25)$$

溫度を 475°C と一定した場合 P がどの附近で反應經路が移るか明らかでない. 又 600～1000 atm の中間で (7) の形式が適當な領域があるかも知れない. 尙 (5), (8) の $\frac{3.079}{K_p}$ の値は, 例へば 600 atm の場合では (23) の中に $10^2 \times 4.47$ として入れてあるが, (3) の Larson の式からの K_p を用ひると, $10^2 \times 3.44$ となり相當異つてゐるが原因は明らかでない. 工業上の狀況ではあらわれてゐない平衡に極めて近い近傍を除けば上の數式は少くとも上の觸媒に對する化學工學的基礎資料としては充分である.

(8) の形式が成立することは 14. 等の機構であることを意味するから, 1000 atm 程度より全壓が大きくよると觸媒面に於ける二重衝突より三重衝突が優勢となることを示す. 全壓の增加によつて反應機構が多重衝突に移行する 1 例が得られた.

§9. 或る注意

以上の解析によつて NH_3 合成に於ける抵抗は Px が或る程度以上になれば $\theta_{NH_3} \fallingdotseq 1.0$ となること, 即ち NH_3 が活性點を殆ど覆つてゐることであることが明らかである. 從つて反應時の觸媒

面の狀況を調べる場合，N_2, H_2 だけでなく NH_3 の存在に於て研究を行はなければ合成の際影響する因子を定量的に明らかにすることは困難である．Emmett 及び Brunauer[14] は低壓に於ける N_2 の吸着速度を靜的裝置で測り，次に低壓合成を流動法で行ひ何等動力學的解析を行ふことなく，N_2 の吸着速度と合成速度が大體一致してゐるとなし，NH_3 合成の律速段階は N_2 の吸着であると主張してゐる．此れは解析の方法が問題なばかりでなく，N_2 の吸着速度を測つてゐる場合は θ_{H_2} が 0 より漸次大となる狀況で行はれてゐるに對し合成の方は $\theta_{N_2} \fallingdotseq$ Const で行はれてゐるとも考へられ，上の様な結論は許されない．又 N_2 の吸着に對する活性化エルネギーを 16 Kcal/mol 程度となし，之に吸着熱 35 Kcal/mol を加へたものが Winter[12] の NH_3 分解の活性化エルネギー 54 Kcal 程度になることも上の機構を支持するものとしてゐる[15]が，Winter の測つたのは見掛けの活性化エルネギーであり，此の場合は $\theta_0 \fallingdotseq 1.0$ としてゐるのであるから論文 II (32) より明らかな様に上の推論は成立しない．とにかく NH_3 分壓が或る程度以上になれば彼等の主張は成立しなくなることは本稿の定量的解析で明らかである．

要　約

新しく提出した方法によつて高壓に於ける NH_3 合成速度の解析を Larson 等の測定値より遂行した．NH_3 のモル分率 x が相當大きくなれば觸媒充填層單位體積當りの合成速度 mv_0 は

$$600\ \text{atm} > P\ , \qquad mv_0 = \left\{ \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{3.079}{K_p} \right\}\ , \qquad \text{(二重衝突)}$$

$$P > 1000\ \text{atm}\ , \qquad mv_0 = \left\{ \frac{P^2(1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_p} P(1-x) \right\}\ , \qquad \text{(三重衝突)}$$

で表はされる．上式が活性點を NH_3 が殆ど覆ひ大きな抵抗をなしてゐることを示してゐるが，Px が小さくなると，H_2 等が存在する．又微量の H_2O がガスに含まれてゐれば Px が或る程度に達しなければ H_2O が活性點を占有し，しかも H_2O 自身と N_2 とが反應を進めてゐて反應速度が遲くなることを明らかにした．

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*.

14) Emett & Brunauer, J.A.C.S., 55 (1933), 1733; 56 (1934), 35.

15) Glasstone, Laider, & Eyring, The Theoiy of rate process. 372 頁參照.

* 本報に於ては 1941 年以降の外國の文獻は參照出來ず，其れ以前のものでも遂してゐるものがあつた．其等に對する意見は後に發表する (印刷に際し追記).