



Title	接觸反應に對する工學的研究 (IV) : 亞硫酸ガスの接觸酸化速度に就て
Author(s)	進藤, 益男; Shindo, Masuo
Citation	北海道大學工學部彙報, 3, 151-166
Issue Date	1949-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42503">https://hdl.handle.net/2115/42503</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_151-166.pdf



# 接觸反應に對する工學的研究 (IV)

## 亞硫酸ガスの接觸酸化速度に就て

進 藤 益 男

(昭和 22 年 8 月 30 日)

### On the Catalytic Oxidation Velocity of Sulfur dioxide

Shindo Masuo

As we have few favorable study on the catalytic oxidation velocity of  $\text{SO}_2$  from chemical engineering point of view, the author works out the velocity expression by analysing the Knietzsch and Neumann's experimental data in which the reverse reaction rate is regarded. From the obtained result is must be concluded that the various mechanisms prevail over the whole range of temperature and composition investigated. At high temperature the apparent activation energy is negative.

For the Pt catalyst the oxidation rates per unit volume of catalyst are expressed in the following four equations in the different temperature and composition range.

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_p} (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \text{ reaction between } \text{SO}_2 \text{ and } \text{O}_2$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_p} \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \text{ Adsorption of } \text{SO}_2$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_p} \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)^2} \right\} \text{ Adsorption of } \text{O}_2$$

$$mv_0 = \alpha \left\{ \frac{(\text{SO}_2)^2(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{(K_p)^2} (\text{SO}_3) \right\} \text{ Formation of } 2\text{SO}_3$$

The well-known retardation of  $\text{SO}_3$  adsorbed on the catalyst is quantitatively expressed in the equation.

For  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst the matter is more complicated. At the starting point of the reaction the rate determining step is the formation of  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $2\text{SO}_3$  and the reaction rate is very slow.  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  catalyst resembles the Pt catalyst in the reaction mechanism.

## 目 次

§ 1. 序 論 .....	152
§ 2. 従來の研究と其れに對する批判 .....	152
§ 3. 解析への準備 .....	156
§ 4. 反應機構と速度表式との對應 .....	154
§ 5. Pt 觸 媒 .....	158
§ 6. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 觸 媒 .....	161
§ 7. Ag <sub>2</sub> VO <sub>3</sub> 觸 媒 .....	164

## § 1. 序 論

SO<sub>2</sub>の接觸酸化に對する研究は非常に古く 1817 年 Davy が Pt の接觸作用を發見したのに端を發するのであるが、工業化は Knietsch によつて 1601 年頃成功の域に達した。更に V 觸媒を使用する諸方式の出現によつて鉛室法を壓倒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、此は他の種々なる接觸反應の工業化の手本を與へたものであり、しかも NH<sub>3</sub> 合成の場合の如く高壓を用ひなくても良いのであるから、小規模な實驗等も比較的容易であり、研究年代の古さからみても充分材料があり、種々なる方式に於ける設計方法等は充分完備してゐるだらうと想像されるが事實はそうでない。反應條件、反應管の形狀の決定等化學工學の問題に就いてみると、豫備實驗より定性的傾向を察知し、化學者の勸に従つて設計が行はれてゐるといふ現状である。従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斷定出来ない。裝置の方は急速に改め得ないとしても、此の與へられた裝置に對し最も有利な反應條件を見出すことは重要な工學的研究課題である。もつとも上記のことは化學工業全般に對しても同様なのであるが、それなればこそ、常壓で反應を遂行し得る上に副反應等を伴はない事等から比較的實驗が容易であるといふ著しい特長を持つ SO<sub>2</sub>の接觸酸化に就いてなりとも、系統的設計が可能になる様にするには他の反應に對する同様な組織化への礎石となり得よう。論文 (I)<sup>(1)</sup> 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ぬのは溫度、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。此は又觸媒の系統的研究<sup>(2)</sup>に對しても必要である。SO<sub>2</sub>の接觸酸化速度に對する動力學的研究は僅かではあるが有る。しかし其等は §2. で述べる様に不満足なものである。一方論文 (II)<sup>(2)</sup> の方法で研究が可能でありながら測定値を出したままに置かれてゐる研究がある。著者は其等を出發點として Pt-石棉觸媒、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 觸媒、AgVO<sub>3</sub> 觸媒等に就いて反應動力學的研究を行つた。

## § 2. 従來の研究と其に對する批判

SO<sub>2</sub>の接觸酸化に對する動力學的研究は最初に Bodenstein 及 Fink<sup>(3)</sup> が白金網を觸媒とし 300°C

(1) 進 藤, 接觸反應に對する工學的研究 (I).

(2) 進 藤, 同 上 (II).

(3) Bodenstein u. Fink, Z. Phys. Chem., 60 (1907), 1, 46.

以下に於て靜止的方法によつて實驗を行ひ、周知の結果を得た。即ち  $O_2$  が過剰の場合には反應速度は  $SO_2$  濃度に正比例し、 $SO_3$  の濃度の  $1/2$  乗に逆比例する。 $SO_2$  過剰の場合には  $O_2$  の濃度に正比例し  $SO_3$  の濃度の  $1/2$  乗に逆比例するといふのである。Taylor 及び Lehnert<sup>(4)</sup> は  $600^\circ C$  等の高温に於て實驗し大體同じことが成立すると述べてゐる。 $SO_3$  の濃度の  $1/2$  乗に逆比例するといふ事實は擴散が律速的であると、吸着膜の厚さが生成物の  $1/2$  乗に比例する爲であると考へられたが、Langmuir 等の批判により後に<sup>(5)</sup> 律速段階は吸着分子が二次元の吸着膜を擴散し活性點に到達する段階なりとされた。しかし此等の説明は何故抵抗が生成物の  $1/2$  乗に比例するから説明されない限り決定的と言へない。今の所接觸反應の一般表式から出發し上記の實驗的に得られた表式を説明する機構は與へられて居ない。Bodenstein 等の表式は白金網による靜止的實驗に對する純實驗式と言ふべきである。ところで論文 II § 8 で述べた様に松井氏等<sup>(6)</sup> は Pt-MgSO<sub>4</sub> 觸媒に對して Bodenstein 等の表式は成立せず、論文 (II, 64) の第一項で示される様な表式を與へて居る。此のことは逆反應を正しく考慮しつつ解析した同所 (67) によつて確認された。其の形式は一般論より了解出来るものである。此の一例からみても Bodenstein 等の表式は種々なる觸媒に對して一樣に成立しないことは明らかであり。Bodenstein 等の使つた様な白金網でなく、工業的に實際使用されてゐる様な觸媒に就て解析を行ふ必要を認めざるを得ない。後節で示す様に反應機構は溫度、組成によつて變化し、白金網の場合の様に如何なる溫度でも同じ形式で表はすわけにゆかない。又 Bodenstein 等の實驗では効いていないであらうが、工業用觸媒に於ては觸媒細穴内の擴散等が高温に於ては重要となつてくるかも知れないことに注意を要する。

V 觸媒に對して Pt に對する Bodenstein 等と同じ形の式を與へた文献がある<sup>(7)</sup>。此の研究では  $x$  を  $SO_2$  の變換率、 $x_m$  を平衡に對する  $x$  の値とし、表式の分子に入つてくる  $(1-x)$  を  $(x_m-x)$  で置き換へ逆反應を不完全ながら考慮に入れたことにして居る。後に示す様に逆反應を正しく考慮しつつ行つた V 觸媒に對する解析では Bodenstein 等の表式は成立しないことを示す。

今迄の研究では工業用觸媒に對して逆反應を正しく考慮し、反應速度を正逆兩反應の差として表はした研究はない。しかるに論文 (II) § 6 で示した様に、例へば Monsanto 式では  $SO_2$  を平衡値の 80 から 96 % 程度まで變換する爲に觸媒全量の 70 % を使つてゐるのであるが、此の部分では平衡に近く逆反應の割合は急速に増加し、此れを正しく考慮して解析した反應速度の値を用ひなければ合理的な設計を行ふことは全く不可能であることを強調しなければならぬ。

### § 3. 解 析 へ の 準 備

論文 (II) § 8 に於て應用例として Pt-MgSO<sub>4</sub> 觸媒による  $SO_2$  酸化速度の解析を行つたが、其

(4) Taylor & Lehnert, Z. Phys. Chem., Bodenstein-Band, (1931), 30.

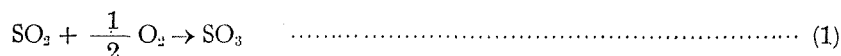
(5) Bodenstein u. Fink, Z. Phys. Chem., B, 2 (1929), 345.

(6) 松井, 織田, 工化, 33 (昭 10), 352.

(7) Boresskow u. Slinko, J. Chem. Ind., [russ.] 13 (1936), 221, 237.

の時用いた記號をそのまま使ふことにするが便宜上一括すれば

標準の化學量論的方程式



(1) に對する平衡恆數  $K_P$  は

$$\log K_P = \frac{5.1743}{T} + 0.50755 \log T - 6.4243 \quad \dots\dots\dots (2)$$

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

$N_1$ :  $\text{SO}_3$  の或る位置に於ける單位斷面積を單位時間に通過するモル數.

$N_2$ : 同上  $\text{O}_2$  のもの.  $N_{2,0}$  は  $N_2$  の入口の値.

$N_3$ : 同上  $\text{O}_2$  のもの.

$x$ :  $N_1/N_{2,0}$ . 變換率.

$S_1$ : 入口に於ける  $\text{SO}_2$  のモル分率.

$S_2$ : 同上  $\text{O}_2$  のもの.

論文 II § 1 で提出した第 2 法を用ひる. 即ち恆溫, 恆壓のもとに送入速度  $N_0$  を種々に變へて出口に於ける變換率  $x$  を測定し, 其の結果より觸媒充填層單位體積當りの酸化速度  $mv_0$  の數値を (mol/cm<sup>3</sup>. sec.) 次式の微分を圖式的に行ふことによつて求める.

$$mv_0 = \frac{S_1}{d \left( \frac{l \cdot c}{dx} \right)} = S_1 \frac{dx}{d \left( \frac{l}{N_0} \right)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$m$  は單位體積當りの活性點の數 ( $l \cdot c$ ) は反應管の長さを  $l$  (cm.) とすれば  $\frac{l}{N_0}$  で表はされる大略接觸時間に比例する量である.  $mv_0$  は組成或は  $\text{SO}_2$  の分壓 ( $S_1$ ) 等によつて表はされる等である.

$$(\text{SO}_2) = \frac{P S_1 (1-x)}{1 - \frac{S_1 x}{2}}, \quad (\text{O}_2) = P \frac{S_2 - \frac{S_1 x}{2}}{1 - \frac{S_1 x}{2}}, \quad (\text{SO}_3) = P \frac{S_1 x}{1 - \frac{S_1 x}{2}} \quad \dots (4)$$

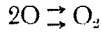
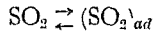
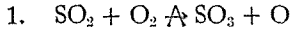
$P$  は全壓である.

#### § 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測値より (3) 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,  $mv_0$  の函數形 (其は (4) より分る様に  $x$  を獨立變數とし入口組成を表はす  $S_1 S_2$  を媒界變數として含む) を追求することになる. 其れには種々の反應機構を假定し, 其の各々に就て酸化速度が  $x$  その如何なる函數となるかを定め, 其の中に含まれてく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が調べることになる. 故に反應機構と速度表式との對

を豫め考察して置く と便利である。

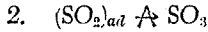
以下反應物の擴散と言ふ場合には觸媒面上の二次元的擴散をも含めて置く\*。



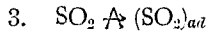
但し  $(\text{SO}_2)_{ad} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + (\text{O}_2)_{ad} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + (\text{O}_2)_{ad}$  等も上の表現に含ませて置く。(以下同様) 此の機構は論文 II § 8 で考察した場合で、部分平衡の條件を用ひて

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{\text{SO}_2} \lambda_{\text{O}_2} - \lambda_{\text{SO}_3} (\lambda_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \right\}$$

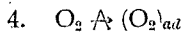
以下部分平衡の式は省略して書かない。



$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{\text{SO}_2} (\lambda_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} - \lambda_{\text{SO}_3} \right\}$$

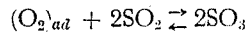


$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{\text{SO}_2} - \frac{\lambda_{\text{SO}_3}}{(\lambda_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

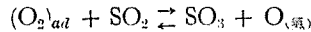


$$v_0 = \kappa \frac{kT}{o} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{\text{O}_2} - \left( \frac{\lambda_{\text{SO}_3}}{\lambda_{\text{SO}_2}} \right)^2 \right\}$$

但し上式は

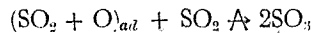
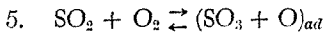


の場合であるが若し



ならば

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{\text{O}_2} - \frac{\lambda_{\text{SO}_3} (\lambda_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{\text{SO}_2}} \right\}$$

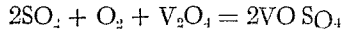
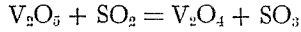
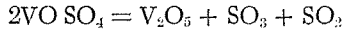


$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ (\lambda_{\text{SO}_3})^2 (\lambda_{\text{O}_2}) - (\lambda_{\text{SO}_2})^2 \right\}$$

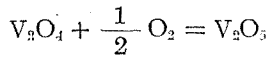
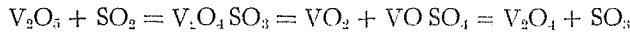
以上の各機構は Pt 觸媒, V 觸媒いづれに對しても考へ得られるものである。V 觸媒に對しては觸

\* 又以下の反應速度表式中に表はれてくる記號に就いては論文 II 参照。

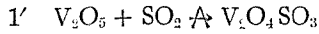
媒構成粒子の一つである  $V_2O_5$  の O が一つはずれて  $V_2O_4$  として存在してゐるのもあるといふ考へがある。觸媒面に穴があくわけである。Neumann は次の反應段階を考へてゐる。



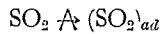
此は次の如く考へ得る。



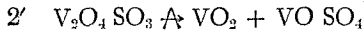
其等の各段階を律速的と假定すれば



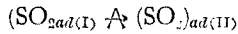
此は論文 II § 4 によると次の如く書かれる。



$$v_0 = (3. \text{ の場合と同形})$$

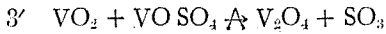


此は  $ad(I)$  及  $ad(II)$  を吸着の異つた状態とし

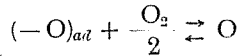
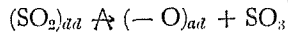


とも書かれる。

$$v_0 = (3. \text{ と同形})$$



此は論文 II § 4 の終りに述べたことにより



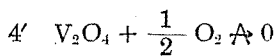
と書かれる。

$$\lambda_{(-O)} = \frac{\lambda_0}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}}$$

となるから

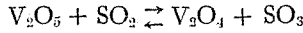
$$v_0 = (3. \text{ と同形})$$

O と 0(零) とを混同してはならぬ。



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

である。



より  $\lambda_{(-O)_{ad}} = \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}}$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^{**}}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}} (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

5'  $V_2O_4 + O_2 \rightleftharpoons V_2O_5 + O$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^{**}}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}} \lambda_{O_2} - (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right\}$$

6'  $2SO_2 + O_2 + V_2O_4 \rightleftharpoons 2VO SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^{**}}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{(\lambda_{SO_2})^2 \lambda_{O_2}}{\lambda_{SO_3}} - \lambda_{VO_3} \lambda_{SO_2} \right\}$$

7'  $2VO SO_3 \rightleftharpoons V_2O_5 + SO_3 + SO_2$

$v_0 = (6' \text{ と同形})$

Bachland は反應段階を 8', 9', 10' の如く考へてゐる。

8'  $V_2O_5 \cdot nSO_3 + SO_2 \rightleftharpoons V_2O_4 \cdot (n+1) SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^{**}}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2} - \frac{\lambda_{SO_3}}{(\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right\} (\lambda_{SO_3})^n$$

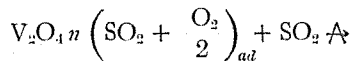
9'  $V_2O_4 \cdot (n+1) SO_3 + O \rightleftharpoons V_2O_5 \cdot (n+1) SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^{**}}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \frac{\lambda_{SO_2}}{\lambda_{SO_3}} (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} (\lambda_{SO_3})^{n+1}$$

10'  $V_2O_5 \cdot (n+1) SO_3 \rightleftharpoons V_2O_5 \cdot n SO_3 + SO_3$

$$v_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^{**}}{1 + \sum a_n \lambda_n} \left\{ \lambda_{SO_2} (\lambda_{O_2})^{\frac{1}{2}} - \lambda_{SO_3} \right\} (\lambda_{SO_3})^n$$

例へば 8' に於て



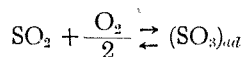
であれば  $v_0$  の表式の  $(\lambda_{SO_3})^n$  は  $(\lambda_{SO_2} \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}})^n$  で置き換へなくてはならない。9', 10' の場合も同様である。

## § 5. Pt 觸 媒

例へば  $\text{SO}_3$  が殆ど活性点を覆つて居る場合即ち  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  ならば反應速度表式に入つてゐる  $1 + \sum a_n \lambda_n$  は  $a_{\text{SO}_3} \lambda_{\text{SO}_3}$  だけを考慮すればよい。又  $\lambda_i$  は  $i$  なる化學種の分壓に比例する等のことを考慮すれば 1. なる機構、且  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  とすれば論文 (II) § 8 で得られて居る様に  $\alpha_1$  なる未定の媒界變數を含めて

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_P} (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

機構 2.  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  とすれば



であるから

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ 1 - \frac{1}{K_P} \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

機構 3.  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} = \frac{1}{K_P} \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

機構 4.  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{(K_P)^2} \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)^2} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

此れは論文 (II) (36), (47) の  $m'$  は 2 なる場合である。

機構 5.  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  とすれば

$$mv_0 = \alpha_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)^2 (\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{(K_P)^2} (\text{SO}_3) \right\} \dots\dots\dots (9)$$

以上何れの場合も  $\theta_{\text{SO}_3} \doteq 1.0$  の假定により  $\alpha$  は殆ど組成に依らない筈である。

前出の松井氏等の Pt-MgSO<sub>4</sub> 觸媒に對しては (5) なる形式が成立して居た。但し (O<sub>2</sub>) が殆ど一定のもとに測定されたものを出發點としてゐる結果 (5) のみならず (7) の形でも  $\alpha_1$  を定めることが出來機構 1, 3 の何れが正しいか判定出來なかつた。

さて接觸式硫酸製造の基礎をなした Knietisch<sup>(8)</sup> の研究を参照すると解析し得る測定値が圖示されてゐる。觸媒は白金石綿で 0.5 g の Pt を含んだものである。觸媒充填部の體積は Neumann<sup>(9)</sup> 等の實驗裝置等を参照し、大體 Pt 7% とみて内徑 2cm, 長さ 15cm 程度のものと想像される。そう

(8) Knietisch, Ber., 34 (1901), 4069.

(9) Neumann, Penzer u. Gobel, Z. Elek. Chem., 34 (1928), 699.

であれば Pt は  $0.0106\text{g}/\text{cm}^3$  程度含まれてゐることになる。ガス送入量は入口、常温で  $300\text{cm}^3/\text{min}$  より  $30000\text{cm}^3/\text{min}$  の 5 種で測定がなされてゐる。解析の出發點とした Knietzsch の圖より讀んだ測定値及 (3) に於ける  $(\nu, c)$  の値を第 1 表として示す。  $S_1 = 0.07, S_2 = 0.10$  である。

第 1 表 出口に於ける  $x$  の値

送 入 ガス量 $\text{cm}^3/\text{min}$ ( $\nu, c$ )	300 $10^5 \cdot 2.25$	1000 $10^4 \cdot 6.75$	2500 $10^4 \cdot 2.70$	7500 $10^3 \cdot 9.00$	30000 $10^3 \cdot 2.25$
300°C	0.762	0.500	0.290	0.143	0.020
325	0.871	0.693	0.453	0.283	0.120
350	0.947	0.850	0.603	0.420	0.230
375	0.983	0.930	0.763	0.563	0.342
400	0.997	0.967	0.887	0.700	0.438
450	0.990	0.977	0.948	0.853	0.642
475	0.978	0.960	0.941	0.877	0.703
500	0.953	0.933	0.917	0.867	0.728
550	0.883	0.865	0.848	0.797	0.695
600	0.796	0.777	0.758	0.708	0.613

以下此の解析結果を述べるが  $(\text{O}_2)$  殆ど一定である爲機構 1, 3 を區別出來ない。

300°C,  $0.4 < x < 0.75$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 1.20 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-13} \times 1.18 \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)^2} \dots\dots\dots (10)$$

此れは (8) 式、機構は 4. 即ち  $\text{O}_2$  の活性點への吸着が律速段階なることを示す。  $x$  が 0.4 より小なる値に對しては  $x = 0.2, 0.25, 0.30$  に對し  $mv_0$  は各々  $10^{-7} \times 6.4, 10^{-7} \times 5.2, 10^{-7} \times 4.4$  と得て居る。

(325°C,  $0.2 < x < 0.35$ )

$$mv_0 = 10^{-5} \times 8.95 \frac{(\text{SO}_2)^2 (\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-12} \times 4.79 (\text{SO}_3) \dots\dots\dots (11)$$

此れは温度低く  $x$  が小なる時は機構は 5. 即ち  $2\text{SO}_3$  が出来る段階が律速的なることを示す。上式は活性點を  $\text{SO}_3$  が殆ど占有してゐると假定した場合の式であるが 5. の形式よりみて  $(\text{SO}_3 + \text{O})$  がそうであるかも知れない。其他  $(\text{O}_2)$  任意の點だけ異つた表式を與へる種々なる機構が考へられるが、いづれが正しいか此の實驗よりは決定出來ない。

(350°C,  $0.25 < x < 0.45$ )

$$mv_0 = 10^{-4} \times 2.22 \frac{(\text{SO}_2)^2 (\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-11} \times 5.64 (\text{SO}_3) \dots\dots\dots (12)$$

此は 325°C の  $0.2 < x < 0.35$  場合と同様  $2\text{SO}_3$  が出来る段階が律速的なることを示す。  $x$  が大き

となると

$$(350^{\circ}\text{C}, 0.6 < x < 0.85)$$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 0.82 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-12} \times 7.16 \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3)^2} \dots\dots\dots (13)$$

此は 300°C の  $0.4 < x$  の場合と同様  $\text{O}_2$  の吸着が律速的なることを示す。

$$(375^{\circ}\text{C} \quad 0.35 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 2.24 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-8} \times 2.31 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (14)$$

$$(400^{\circ}\text{C} \quad 0.45 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 4.46 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-8} \times 8.94 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (15)$$

$$(450^{\circ}\text{C}, 0.65 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 7.80 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-7} \times 5.12 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (16)$$

375° ~ 450°C に於ては  $x$  が相当大となれば 1. なる機構、即ち觸媒面に於ける  $\text{SO}_2$  と  $\text{O}_2$  の二種衝突が律速的と思はれる。

$$(475^{\circ}\text{C}, 0.70 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 1.04 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-7} \times 2.02 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (17)$$

$$(500^{\circ}\text{C}, 0.75 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-6} \times 9.98 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-7} \times 2.30 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (18)$$

$$(550^{\circ}\text{C}, 0.70 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-6} \times 6.39 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-7} \times 2.80 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (19)$$

$$(600^{\circ}\text{C}, 0.60 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-6} \times 5.24 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-7} \times 4.54 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (20)$$

475° ~ 600°C に對しては (7) の形式を採用してゐるが (5) でも  $\alpha_1$  を定め得る。見掛けの活性化エネルギーが負になる點を想像して機構は 3. 式は (7).  $\text{SO}_2$  が細穴内の觸媒面を二次元的に擴散して活性點に吸着する段階が律速的と考へる。(10) 及 (13) より  $\text{O}_2$  の吸着する段階に對し

$$(300^{\circ} \sim 350^{\circ}\text{C}, x \text{ は大})$$

$$mv_0 = 10^{-1} \times 5.03 e^{-\frac{12100}{RT}} \frac{(O_2)}{(SO_3)} - 10^9 \times 1.76 e^{-\frac{58100}{RT}} \frac{(SO_3)}{(SO_2)^2} \dots\dots (21)$$

(11) 及 (12) より  $2SO_3$  の出来る段階に對し

(325° ~ 350°C,  $\kappa$  は小)

$$mv_0 = 10^5 \times 6.11 e^{-\frac{26900}{RT}} \frac{(SO_3)^2(O_2)}{(SO_2)} - 10^{15} \times 2.33 e^{-\frac{73000}{RT}} (SO_3) \dots (22)$$

375° ~ 475°C 間では一定の見掛けの活性化エネルギーが得られない。正反應速度及逆反應速度の對數對  $\frac{1}{T}$  の圖を畫き、平均的なものを求めてみると  $\bar{E} = 16100$  cal/mol.  $\bar{E} = 46300$  cal/mol を得る。

475° ~ 600°C 間も同様で  $\bar{E} = -10500$  cal/mol.  $\bar{E} = 8050$  cal/mol を得る。

以上の解析によつて温度低く  $\alpha$  が小なる間は  $2SO_3$  が出来る経路が最も優勢であり、 $\alpha$  が大となると  $O_2$  の觸媒面への吸着が律速的となることが判る。温度が 375°C 程度より高く  $\alpha$  が相當大きければ觸媒面に於ける  $SO_2$  と  $O_2$  の二重衝突が律速的となり、470°C を超へ且  $\alpha$  が相當大なるところでは  $SO_2$  が觸媒面上の二次元的擴散を経て活性點へ吸着する段階が律速的となると認められる。此等に對する反應速度表式は Bodenstein 等の表式と異なり接觸反應の一般式より充分了解出来る形が與へられてゐるのである。工業的に使用されてゐる Pt 石綿觸媒による此の解析は工業的に使用されて居ない白金網による Bodenstein 等の研究と種々異なる結果を得たことになる。 $SO_2$  の接觸酸化は温度、組成の兩者によつて機構が變化し、工業觸媒に於て高温に於て見掛けの活性化エネルギーが負になる段階が現れる實例を提出した。

### § 6. $V_2O_5$ 觸 媒

1', 2', 3' の各機構,  $\theta_{SO_3} \cong 1.0$  と假定すればいづれの場合でも (7) と同形の式が得られる。

機構 8',  $n = 1.0$   $\theta_0 \cong 1.0$  とすれば

$$mv_0 = a_1 \left\{ (SO_2)(SO_3) - \frac{1}{K_P} \frac{(SO_3)^2}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \dots\dots (23)$$

機構 8,  $n = 0$ ,  $\theta_0 \cong 1.0$  とすれば

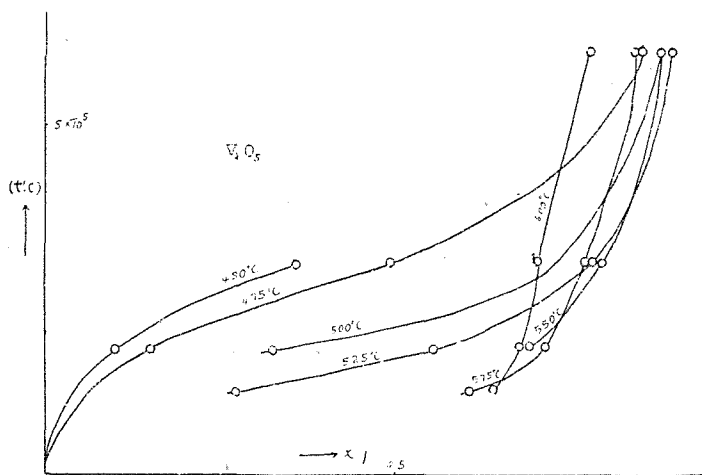
$$mv_0 = a_1 \left\{ (SO_2) - \frac{1}{K_P} \frac{(SO_3)}{(O_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \dots\dots (24)$$

此は機構 3,  $\theta_0 = 1.0$  なる場合と同形である。又機構 8,  $n = 1.0$ ,  $\theta_{SO_3} = 1.0$  としても (24) と同形の式を得る。

さて  $V_2O_5$  觸媒による實驗で今用ひてゐる方法によつて解析可能な程度に測定値がそろつてゐるものに Neumann<sup>(9)</sup> 等の研究がある。7g の  $V_2O_5$  を 14g の輕石を擔體として内徑 2cm, 長さ 20cm 程度に管中に入れてある。 $V_2O_5$  は 0.1115 g/cm<sup>3</sup> 程度含まれてゐるわけである。入口のガス流速が

常温で各々 150, 300, 500, 750 cm<sup>3</sup>/min. の 4 種で測定がなされてゐる. 之に對し (t'.c) は各々 10<sup>5</sup> × 6.004, 10<sup>5</sup> × 3.002, 10<sup>5</sup> × 1.801, 10<sup>5</sup> × 1.201 と計算される. 各温度に於ける (t'.c) 對出口の x の圖を第 1 圖として示す.

此の圖を一見して判ることは x が零の近傍では常識に反し, x が大きくなるに従ひ反應速度が増加してゐるといふ



第 1 圖

事實である. 解析の結果は, 圖の如く x = 0 附近の曲線を引けば

$$(450^{\circ}\text{C}, 0 < x < 0.2)$$

$$mv_0 = 10^{-4} \times 200 (\text{SO}_2)(\text{SO}_3) - 10^{-6} \times 1.31 \frac{(\text{SO}_2)^2}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (25)$$

これは (23) と同形であるから,  $\theta_0 \cong 1.0$  で既に吸着してゐる SO<sub>3</sub> へ更に SO<sub>2</sub> が増加し V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>2SO<sub>3</sub> が出來る段階が律速的なることを示す. 2 SO<sub>3</sub> が出來るといふ點では, 前節白金石綿に於ける低温, x 小の場合の機構 5. に似て居る. 尙 x = 0.3 に對しては  $mv_0 = 10^{-7} \times 1.84$  を得て居る.

$$(475^{\circ}\text{C}, 0 < x < 0.3)$$

$$mv_0 = 10^{-4} \times 2.38 (\text{SO}_2)(\text{SO}_3) - 10^{-6} \times 2.67 \frac{(\text{SO}_2)^2}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (26)$$

此に對する機構は (450°C, 0 < x < 0.2) の場合と同様であるが, x が大になると

$$(475^{\circ}\text{C}, 0.4 < x < 0.85)$$

$$mv_0 = 10^{-6} \times 4.69 (\text{SO}_2) - 10^{-8} \times 5.25 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (27)$$

此の形式は (24) であるが, 機構は x 小なる場合と同様 8', n = 1.0 であるが  $\theta_{\text{SO}_3} \cong 1.0$  となつたものと解釋される.

$$(500^{\circ}\text{C}, 0.5 < x < 0.75)$$

$$mv_0 = 10^{-7} \times 3.33 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-9} \times 5.99 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (28)$$

これは SO<sub>2</sub> の吸着, 或は種々なる状態で吸着する 1', 2', 3' 等の諸段階の一つが律速的なることを示す.

525°C では  $x = 0.3, 0.4$  で各々  $mv_0$  は  $10^{-7} \times 3.8, 10^{-7} \times 3.4$  で  $x$  が更に大となると

$$(525^\circ\text{C}, 0.5 < x < 0.85)$$

$$mv_0 = 10^{-7} \times 3.21 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-9} \times 9.43 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (29)$$

此れは (500°C,  $0.5 < x < 0.75$ ) の場合と同様  $\text{SO}_2$  吸着と解釋される。

$$(550^\circ\text{C}, 0.7 < x < 0.85)$$

$$mv_0 = 10^{-7} \times 2.85 \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-8} \times 1.30 \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (30)$$

此れに對する機構は前式と同じ。575°C では  $x = 0.60, 0.65, 0.70$  に對し  $mv_0$  は各々  $10^{-7} \times 2.75, 10^{-7} \times 1.46, 10^{-7} \times 0.83$  を得て居る。其れより大なる  $x$  に對しては

$$(575^\circ\text{C}, 0.75 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-8} \times 1.10 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-1} \times 4.40 \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)^2} \dots\dots\dots (31)$$

此れは機構 4,  $\theta_{\text{SO}_3} \cong 1.0$  即ち  $\text{O}_2$  の吸着が律速的となることを示すが、高温で現はれる點よりみて二次元的擴散を経て活性點へ吸着する段階であらう。高温で  $x$  が相當大きくなつた場合此の機構が支配するものと想像される。

(24), (25) より  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$  が出来る段階に對し

$\theta_0 \cong 1.0$  の場合は

$$(450 \sim 475^\circ\text{C}, x \text{ 小})$$

$$mv_0 = 10^{-2} \times 3.65 e^{-\frac{7480}{RT}} (\text{SO}_2)(\text{SO}_3) - 10^3 \times 2.06 e^{-\frac{30400}{RT}} \frac{(\text{SO}_3)^2}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots (32)$$

(26), (28) より  $\theta_{\text{SO}_3} \cong 1.0$  の狀況で  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$  が出来る段階では

$$(475^\circ \sim 500^\circ\text{C}, x \text{ 大})$$

$$mv_0 = 10^{-11} \times 5.04 e^{+\frac{17000}{RT}} (\text{SO}_2) - 10^{-6} \times 1.46 e^{-\frac{4940}{RT}} \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (33)$$

此の式に於ける見掛けの活性化エネルギーが負になつてゐることは  $\theta_{\text{SO}_3} \cong 1.0$  の場合は  $(\text{SO}_3)_{ad}$  へ  $\text{SO}_2$  が增加するのは二次元的擴散を経るものと解釋して置く。

(27), (29) より  $\text{SO}_2$  の吸着に對し

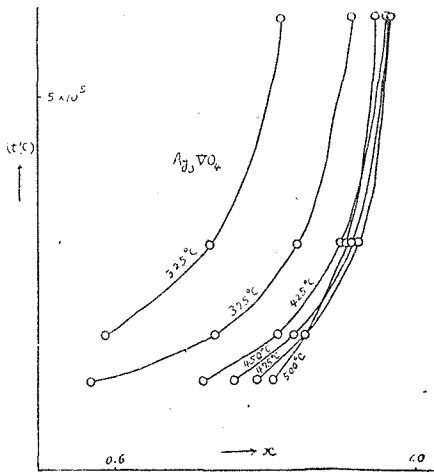
$$mv_0 = 10^{-7} \times 1.03 e^{+\frac{1800}{RT}} \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-2} \times 1.18 e^{-\frac{22260}{RT}} \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \dots (34)$$

以上の解析によつて他の金屬が加はつてゐない  $\text{V}_2\text{O}_5$  觸媒に於ては反應開始時  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$  を

作る徑路が最も優勢で、しかも此の速度が遅い爲に反應の進行を遅らしてゐる。NH<sub>3</sub>合成に於けるCO, H<sub>2</sub>O等の微量が反應ガス中に含まれてゐる場合と似た (t, c) 對 x の圖を作つてゐる。xが大となると θ<sub>SO<sub>3</sub></sub> ≃ 1.0となる。溫度が 475°C 以上となり x = 0.5 程度のところでは SO<sub>3</sub>が種々なる状態で吸着する段階が律速的となる。xが更に大きくなり、且高温では O<sub>2</sub>の吸着段階が現れる。500°C 以上になると全反應の進行の遅速は x 小なる場合の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2SO<sub>3</sub> が出来るところで殆ど決定され x = 0.15 程度より大となれば反應速度はかならずしも溫度によつて増加しない様である。xが非常に小さい場合を除き活性點を SO<sub>3</sub>が殆ど占有してゐることが大きい抵抗を爲してゐることは Pt 場合と同様である。

§ 7. Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 觸 媒

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に Ag, Ba, Ca, 等の酸化物の少量を加へると著しく其の接觸作用を増すことが知られてゐる。Neumann 等<sup>(7)</sup>は Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>に就ても實驗を爲してゐるから此れを解析してみる。觸媒層は 5% Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>が含まれてゐる觸媒を内徑 2cm の管へ長さ 20cm 程度に充填したものである。



第 2 圖

機構である。375°C では x = 0.60, 0.65 に對し mv<sub>0</sub> は各々 10<sup>-7</sup> × 2.80, 10<sup>-1.60</sup> を得て居るが xが大となると

$$(375^\circ\text{C}, 0.75 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-5} \times 9.50 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-12} \times 2.19 (\text{SO}_3) \dots\dots\dots (36)$$

此の機構は (325°C, 0.6 < x) の場合と同様である。

425°C では

Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>の量は全體で 2.4g 程度であり 0.0382 g/cm<sup>3</sup> 程度含まれてゐることになる。實驗に於けるガス流入量は前節 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の場合と同じである。各溫度に於ける (t, c) 對 x の圖を第 2 圖として示す。xの小なる値に對する實測値が缺けてゐるので xの小なる狀況に於ける反應速度は解析出来ない。

$$(325^\circ\text{C}, 0.6 < x)$$

$$mv_0 = 10^{-4} \times 4.08 \frac{(\text{SO}_2)^2(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-12} \times 2.19 (\text{SO}_3) \dots\dots\dots (35)$$

此の形式は (9), 機構は 5. 即ち 2SO<sub>3</sub>が出来る段階が律速的なることを示す。Pt 石綿の低温で現れた

$x,$	0.75,	0.8,	0.85,	0.90,	0.95
$mv_0,$	$10^{-7} \times 1.39,$	$10^{-7} \times 0.96,$	$10^{-7} \times 0.57,$	$10^{-7} \times 0.34,$	$10^{-7} \times 0.12$

であるが一定の表式を作り得なかつた。しかしこれは次に述べる 450°C と大體一致してゐる。

(450°C,  $0.75 < x$ )

$$mv_0 = 10^{-6} \times 2.36 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-8} \times 1.55 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (37)$$

此の形式は機構 1. に對するものと一致するが 1. 3 等の何れの機構が正しいか決定出來ない。475°C では

$x,$	0.80	0.85,	0.90,	0.95
$mv_0,$	$10^{-8} \times 8.1,$	$10^{-8} \times 6.3,$	$10^{-8} \times 3.6,$	$10^{-8} \times 1.0$

が得られてゐるが一定の表式を作り得なかつた。しかしとにかく 450°C と次に述べる 500°C の中間にある。

(500°C,  $0.8 < x$ )

$$mv_0 = 10^{-6} \times 2.06 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-8} \times 3.71 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (38)$$

(525°C,  $0.8 < x$ )

$$mv_0 = 10^{-6} \times 2.22 \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - 10^{-8} \times 6.52 (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (39)$$

これは機構 1. 即ち觸媒面上に於ける  $\text{SO}_2$  と  $\text{O}_2$  との二重衝突と思はれる。

550°C では

$x,$	0.8	0.82	0.85	0.87
$mv_0,$	$10^{-8} \times 6.1$	$10^{-8} \times 4.8$	$10^{-8} \times 2.6$	$10^{-8} \times 0.60$

の如き値が得られてゐるが一定の表式は作り得なかつた。しかしこれは 525°C の値と大體同じである。

以上の解析によつて  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  觸媒に於ては  $x$  の相當大きな點に着目すると 375°C 程度まで  $2\text{SO}_3$  が出來る段階が律速的であり、425°C 附近で機構が變化し 1, 3, 等のいつれかが律速的となり、機構 1. とすれば (37) の如くなる。更に 475°C 附近で機構が變化し觸媒面に於ける  $\text{SO}_2$  と  $\text{O}_2$  の作用が律速的となる。550°C 附近で更に機構が移行する様に想像される。さて  $x$  が小なる場合は上述の如く解析した結果と異なるであらうが、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の場合の第 1 圖 と  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  に對する第 2 圖を比較すれば、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の場合の  $x$  小なる部分からくる反應の遅れは  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  の場合には大部小さくなつてゐるのではないかと認められる。 $\text{V}_2\text{O}_5$  單獨の場合よりも  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  の方が大部 Pt 觸媒の傾向に接近してゐる、 $\text{SO}_3$  の活性點へ吸着する傾向が大きいことが大きい抵抗をなしてゐることは Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5$  等と同様である。

## 要 約

新しく提出した方法を用ひ Knietzsch, Neumann 等の工業用觸媒に對する測定値より,  $\text{SO}_2$  の接觸酸化速度の動力學的研究を行つた. 反應機構は溫度, 組成の兩者によつて變化し, 高温になれば見掛けの活性化エネルギーが負になる場合が現れる. 例へば Pt 觸媒では次の各表式を與へる諸段階が見出された.

$$mv_0 = a_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_P} (\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (\text{SO}_2 \text{ と } \text{O}_2 \text{ の二重衝突})$$

$$mv_0 = a_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{K_P} \frac{1}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \right\}, \quad (\text{SO}_2 \text{ の吸着})$$

$$mv_0 = a_1 \left\{ \frac{(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{(K_P)^2} \frac{(\text{SO}_2)}{(\text{SO}_2)^2} \right\}, \quad (\text{O}_2 \text{ の吸着})$$

$$mv_0 = a_1 \left\{ \frac{(\text{SO}_2)^2(\text{O}_2)}{(\text{SO}_3)} - \frac{1}{(K_P)^2} (\text{SO}_3) \right\}, \quad (2\text{SO}_3 \text{ の生成})$$

$mv_0$  は觸媒充填層單位體積當りの酸化速度である. V 觸媒では更に複雑で上記の諸形式の外に例へば  $\text{V}_2\text{O}_5$  觸媒では反應開始時

$$mv_0 = a_1 \left\{ (\text{SO}_2)(\text{SO}_3) - \frac{1}{K_P} \frac{(\text{SO}_3)^2}{(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \right\}, \quad (\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3 \text{ の生成})$$

が現はれ著しく反應の進行を遅らす.  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  觸媒の場合は大分 Pt の場合に似てくる. いづれの觸媒でも  $\text{SO}_2$  の變換率が小なる場合を除き  $\text{SO}_3$  が殆ど活性點を占有し, 抵抗をなしてゐることが定量的に明らかである.

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.\*

\* 本研究では 1941 年以降の外國の文献は参照出来なかつた. (印刷に際し追記)