



Title	アムモニア合成觸媒に関する研究：第II報. 高壓アムモニア合成の反應機構に就て
Author(s)	小林, 晴夫; Kobayashi, Haruo; 久保田, 宏 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 135-142
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42527">https://hdl.handle.net/2115/42527</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_135-142.pdf



# アムモニア合成觸媒に關する研究

## 第 II 報

高壓アムモニア合成の反應機構に就て

小林 晴 夫

久保田 宏

(昭和25年10月31日)

## Studies on the Synthetic Ammonia Catalysts

### II.

#### On the Mechanisms of Ammonia Synthesis at High Pressure

Haruo KOBAYASHI

Hiroshi KUBOTA

#### Abstracts

In the previous paper, we reported that the mechanism and the rate equation of ammonia synthesis at high pressure over several doubly promoted iron catalysts was as follows,

$$\frac{d P_{NH_3}}{dt} = \frac{k}{(P_{NH_3})^r} \left\{ P_{N_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{1.5} - \frac{3.079}{Kp} P_{NH_3} \right\}$$

$$0 < \theta_{NH_3} \leq 1, 30 \leq P \leq 100 \text{ atm.}$$

where:  $r$ : const.

$Kp$ : equilibrium const. for ammonia synthesis

$\theta_{NH_3}$ : fraction of the catalyst surface covered by adsorbed  $NH_3$

The reaction velocity constants were calculated with four different types of rate equations derived by Temkin (I), Shindō (II), Emmett (III) and author (IV) using the data of Emmett, and it was concluded that the mechanism proposed by Shindo and us was preferable at higher pressure range (30~100 atm) but probably the mechanism shown by Temkin and Emmett might be prevailing at rather lower pressure.

## §. 1 緒 言

從來  $NH_3$  分解反應に就ては非常に多くの研究がなされて居るにも拘らず、高壓に於ける合成反應に關する研究は比較的少い。中でも正確な理論的基礎に立つて反應速度論的解析を行つて居る例は極めて少く、僅かに Temkin,<sup>1)</sup> Emmett,<sup>2)</sup> 及び進藤氏<sup>3) 4)</sup> の例があるに過ぎない。之等の研究の概要については後に述べるが、今夫々の研究者が解析に用いたデータを一括して示すと次の通りである。之等は總て  $Al_2O_3$  及び  $K_2O$  に依つて二重に助觸された鐵觸媒に就て測定されたものである。

- |        |   |  |
|--------|---|--|
| Temkin | { | 1) 自ら行つた“常壓”合成データ<br>2) Larson & Tour <sup>5)</sup> の“高壓”合成データ |
| Emmett | { | 1) 自ら行つた“常壓”合成データ<br>2) 自ら行つた“高壓”合成データ                         |
| 進藤     | { | 1) Larson & Tour の“高壓”合成データ<br>2) Emmett の“高壓”合成データ            |

之等の内、Temkin 及び Emmett は、吸着  $N_2$  によつて觸媒表面の一部が覆はれて居るところへ  $N_2$  が吸着する段階が律速的であるとするのに對し、進藤氏は吸着した  $NH_3$  によつて覆はれた觸媒表面に於て、 $H_2 + N_2 \rightleftharpoons NH_2 + N$ ,  $NH + H_2 \rightleftharpoons NH_2$ ,  $NH_2 + H \rightleftharpoons NH_3$  又は  $N_2 + H_2 \rightleftharpoons NH$  なる反應の何れか、律速的であると結論し、兩者の機構には相對立したものがあつた。

著者等は既に第 I 報に述べた様に、 $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  に依つて二重に助觸された數種の工業用鐵觸媒について高壓合成反應速度を實際に測定し、之を解析した結果に基いて、此の兩機構に對する批判を行つた。

## §. 2 從來提出された機構

## a) Temkin の機構

1931年に Winter<sup>6)</sup> は  $Al_2O_3$  を擔體とした純鐵を觸媒として行つた常壓に於ける  $NH_3$  分解實驗の結果から、分解反應速度式として次の如き實驗式を導いた。

$$-\frac{d P_{NH_3}}{dt} = k \frac{P_{NH_3}^{0.9}}{P_{H_2}^{1.5}} \dots\dots\dots (1)$$

- 1) Temkin & Pyzhev: Acta Physicochim. (U. R. S. S.) 12 327 (1940)
- 2) P. H. Emmett & J. T. Kummer: Ind. Eng. Chem. 35 677 (1943)
- 3) 進藤益男: 北大工學部彙報 No 3. 136 (1949)
- 4) 同 : 室蘭工大研究報告 1. I. 75 (1950)
- 5) Larson & Tour: Chem. & Met. Eng. 26 II. 647 (1922)
- 6) Winter: Z. Phys. Chem. [B] 13 401 (1931)

之に對し 1940 年に Temkin は, “觸媒表面は一部吸着された  $N_2$  で覆はれ, 其の表面からの  $N_2$  分子の脱着が分解反應の律速段階である” と假定して, 次の如き吸着等溫式, 脱着速度式を用いて  $N_2$  分子の脱着速度即ち  $NH_3$  分解速度に對する表式を導いた。

$$\text{吸着等溫式, } \theta = \frac{1}{f} \ln \alpha_0 p^{\gamma} \dots\dots\dots (2)$$

$\theta$ : 表面に於ける吸着割合

$p$ : 吸着平衡壓

$f, \alpha_0$ : 常數

$$\text{脱着速度式, } W = k_d \cdot e^{h\theta} \dots\dots\dots (3)$$

$W$ : 脱着速度

$k_d, h$ : 常數

$$\text{分解速度表式 } W = k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{h/f} \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式に於ける  $h/f^*$  を  $\frac{1}{2}$  とおけば之は Winter の導いた實驗式と殆ど一致する。此の事は分解反應機構に對する Temkin の假定の成立する事が逆に Winter の實驗で立證された事になる。

Temkin は之を合成反應に擴張し, “吸着  $N_2$  で一部覆はれた觸媒表面への  $N_2$  分子の吸着が合成反應の律速段階である” との假定の下に, 全く同様な方法で前記吸着等溫式と次に示す吸着速度式を用いて合成反應速度表式を導いた。

$$\text{吸着速度式, } v = k_a \cdot P e^{-g\theta} \dots\dots\dots (5)$$

$v$ : 吸着速度

$P$ : 吸着ガスの氣相の壓力

$k_a, g$ : 常數

$$\text{合成速度表式 } v = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}^3} \right)^{g/f} \dots\dots\dots (6)$$

$1 - h/f = g/f$  なる關係があるから  $g/f = \frac{1}{2}$ , 故に (4), (6) を用いて逆反應を含めた合成反應速度は次の式で表はされる。

$$\frac{d P_{NH_3}}{dt} = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\frac{1}{2}} - k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (7)$$

Temkin は自ら行つた “常壓” 合成のデータに (7) 式を適用し之が可成り満足すべき結果を得る事を認め, 更に之を Larson & Tour の測定した 10~100 atm の “高壓” 合成データ

7) Frumkin & Slygin: Acta Physicochim. (U. R. S. S.) 3 791 (1935)  
 8) Langmuir: J. A. C. S. 54 2798 (1932), J. Phys. Chem. (R. U. S. S.) 6 161 (1935)  
 Acta Physicochim. (U. R. S. S.) I. 371 (1934)  
 \*  $h/f$  は明瞭な物理的の意味をもち, その値を  $\frac{1}{2}$  とするのは合理的である。  
 9) Zeldowitsch: Acta Physicochim. (U. R. S. S.) I 449 (1934)

一に適用した。其の結果を第一表に示す。

第 I 表

atm.	S.V. exit	420°C		450°C	
		NH <sub>3</sub> % exit	k <sub>1</sub> from eq.(7)	NH <sub>3</sub> % exit	k <sub>1</sub> from (7)
10	5,000	2.65	1.1×10 <sup>4</sup>	—	—
	10,000	2.19	1.1	1.95	—
	20,000	1.71	1.1	1.71	3.2×10 <sup>4</sup>
	40,000	1.35	1.1	1.50	4.1
31.6	5,000	6.65	1.0×10 <sup>4</sup>	5.85	—
	10,000	5.46	1.1	5.41	3.5×10 <sup>4</sup>
	20,000	4.24	1.2	4.66	4.0
	40,000	2.88	1.0	3.71	4.1
100	6,000	—	—	14.10	1.9×10 <sup>4</sup>
	10,000	—	—	11.60	1.9
	20,000	—	—	9.50	2.3
	40,000	—	—	7.00	2.3

表より明かなる如く、10, 31.6atm では比較的良く一致した k<sub>1</sub> の値を示して居るが、100 atm では可成り外れて来る。Temkin は之を實驗條件の不備に歸して居る。

#### b) Emmett<sup>2)</sup> の機構

1941年に Emmett<sup>10)</sup> は Fe—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>O 系の觸媒を用いて常壓に於ける NH<sub>3</sub> の分解實驗を行い、分解に對する反應速度表式として次の實驗式を得た。

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1 \frac{P_{NH_3}^{0.6}}{P_{H_2}^{0.9}} \dots \dots \dots (8)$$

一方 Emmett は同一觸媒に對する N<sub>2</sub> の吸着の實驗<sup>11)</sup> に於て、吸着された窒素の濃度は (P<sub>N<sub>2</sub></sub>)<sup>1/3</sup> に比例することを見出して居る。故に、觸媒表面からの N<sub>2</sub> 分子の脱着が分解反應の律速段階であり且觸媒表面に吸着した窒素原子の濃度 (N)<sub>st</sub> の積 (N)<sub>st</sub> (N)<sub>st</sub> に比例すると假定すれば、

$$\begin{aligned} -\frac{dP_{NH_3}}{dt} &= k_2 (N)_{st} (N)_{st} = k_3 (P_{N_2})^{1/3} (P_{N_2})^{1/3} \\ &= k_3 (P_{N_2})^{2/3} = k_4 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1/3} \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

なる速度表式が導かれる。

(9) 式と (8) 式は良く一致する。故に Emmett の場合も N<sub>2</sub> の脱着が律速であると言う

10) K. S. Love & P. H. Emmett: J. A. C. S. 63 3297 (1941)

11) P. H. Emmett & S. Brunauer: J. A. C. S. 56 35 (1934)

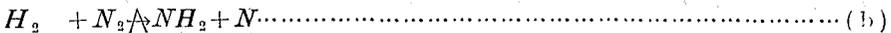
點は共通であるが, Temkin の用いた  $h/f = 1/2$  の代りに  $N_2$  の吸着實驗から  $1/3$  を採用した點が異なる。従つて  $NH_3$  合成反應速度表式としては,

$$\frac{d P_{NH_3}}{dt} = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2^3}}{P_{NH_3^2}} \right)^{2/3} - k_2 \left( \frac{P_{NH_3^2}}{P_{H_2^3}} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (10)$$

彼は此の (7), (10) 兩式を用いて自ら行つた“高壓”合成のデータを解析したが, 其の結果は Temkin の導いた (7) 式を用いた場合も, Emmett の導いた (10) 式を用いた場合も, 何れも, 速度恒數の一致は良くなかつた。

c) 進藤氏の機構<sup>3) 4)</sup>

進藤氏は第 I 報に述べた微分法を用いて, Larson & Tour の“高壓”合成のデータを解析し  $\theta_{NH_3} \doteq 1$  なる吸着状態に於て,



なる反應の何れか\* が律速的であるものとして次の反應速度表式を導いた。

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

$P$ : 全壓

$x$ : 出口ガス中の  $NH_3$  モル分率

$K_p$ : 合成の平衡恒數

$mv_0$ : 觸媒充填層單位體積當りの反應速度

更に同氏は積分法を用いて入口組成を種々に變化せしめて行つた Emmett<sup>2)</sup> の“高壓”合成データに就て, 前記 Temkin の機構, 上記 (a)(b) の機構其他二, 三の機構に基く反應速度表式を用いて解析を行い, 入口組成, 壓力, 溫度, 流速等の各種條件の變化に對して得られた結果を總括的に考慮すれば, 上記 (a), (b) 及び  $H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH$  (何れも  $\theta_{NH_3} \doteq 1$ ) なる機構のいづれかゞ最も良く實驗結果に適合する事を明かにした。

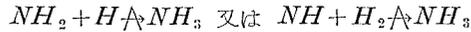
以上之迄に發表された種々の“常壓”並びに“高壓”合成反應に就て概略の比較對照を行つた。

### §. 3 上記諸機構に對する批判

之迄の反應機構に對する研究は唯一種の  $Fe-Al_2O_3-K_2O$  系觸媒について行つたものであるが, 著者等は工業的に明かに性能の異なる數種の  $Fe-Al_2O_3-K_2O$  系の觸媒に就て“高壓”

\* (a) (b) 何れの反應が律速であるとしても入口組織が  $H_2 : N_2 = 3 : 1$  なる限り, 反應速度表式は共に (11) の如くなるので, 之からは兩者區別出來ないが, 入口組織を變化させれば (b) は逆反應の形が異つて區別出来る。

合成の比較實驗を行い、其の結果を積分法\*を用いて解析を行つた結果、 $0 < \theta_{NH_3} \leq 1$ なる吸着状態に於て、



なる反應が律速的であるとして導いた次式が何れの觸媒に對しても最も良く其等の結果を表はす事を第I報で述べた。

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

之は進藤氏が Larson, Emmett のデータを解析して得た結果を支持するものであるが、唯異なる點は、觸媒によつて  $NH_3$  の吸着率  $\theta_{NH_3}$  は  $0 < \theta_{NH_3} \leq 1$  なる範囲内で變化し得る事である。又同一觸媒に就ても高温或いは低壓になるに従い多少  $\theta_{NH_3}$  が減少する傾向のある事が  $\gamma$  の變動から明かにされた。反應速度と全壓  $P$  との關係に着目すると、Temkin の速度表式では、合成正反應の速度は  $P^{1/2}$  に、Emmett のは  $P^{1/3}$  に、進藤氏の場合は  $P^{1.0}$  に比例する形となつて居るのに對し、著者等の場合は觸媒によつて異なるが  $P^n$  ( $2 > n \geq 1$ ) に比例する形となる。此の  $n$  なる指數は  $\theta_{NH_3}$  によつて變化すべき性質のものであるから、 $NH_3$  の脱着速度を促進する作用のある助觸媒  $K_2O$  の有効度は之に表はれて來る。 $\theta_{NH_3}$  の變化を考慮して (12) 式を用い Emmett の高壓合成のデータを改めて解析して見た結果、 $\gamma = 0.9$  なる場合に最も良く此の式が實驗値を表はし得る事が分つた。此の事は Emmett の用いた觸媒も  $\theta_{NH_3}$  が 1 より小さい事を意味する。

次に Emmett のデータの内  $450^\circ C$  の場合につき

I Temkin の式 (7)

II 進藤氏 の式 (11)

III Emmett の式 (10)

IV 著者等 の式 (12)

の四式を用いて合成反應の速度恒數  $k$  を計算し、其の値が何れの式を用いた場合に最も一致した値になるかを對照して見た。(第2表)

表中  $k_I, k_{II}$  は進藤氏の論文より引用したものである。

第2表から明かな様に、入口組成、壓力、流速等の變化に對して  $k_I, k_{II}$  が大きな變化を示すのに對して、 $k_{III}, k_{IV}$  は比較的一定した値を示して居る。此の事は  $NH_3$  合成反應に對し Temkin, Emmett 等の主張する機構よりも、進藤氏及び著者等の提出した機構がより妥當である事を示すものである。猶IVなる機構に就ては數種の觸媒を比較した結果、其の表式中の  $\gamma$  に、觸媒の活性を支配する一要素としての  $K_2O$  の役割が明かにされて III の機構より更に合理的である事が示された。

\* 第I報參照

第 2 表

入口組成		$H_2 : N_2 = 3 : 1$				$H_2 : N_2 = 1 : 1$				$H_2 : N_2 = 1 : 3$			
速度恒数		$k_I$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{IV}$	$k_I$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{IV}$	$k_I$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{IV}$
100	atm. S.V. $\times 10^{-3}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	—	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	—	$10^{-8}$
	1.0	6.46	4.27	—	3.40	—	—	—	4.43	—	—	—	4.45
	2.5	7.41	4.33	5.56	3.60	5.73	5.11	—	4.36	4.03	4.91	—	4.48
	5.0	7.39	4.40	6.61	3.68	5.75	4.98	—	4.72	4.16	4.95	—	4.46
	7.5	7.64	4.25	7.63	3.65	6.29	5.32	—	4.80	4.31	4.93	—	4.44
	10.0	7.52	4.15	7.80	3.68	6.42	5.28	—	4.67	4.32	4.77	—	4.38
	12.5	8.10	4.39	8.70	4.00	6.22	5.01	—	4.29	4.24	4.74	—	4.12
	15.0	7.83	4.21	8.68	3.90	5.90	4.69	—	—	4.06	4.43	—	—
66.6	1 : 1 の場合のみ 50atm												
	1.0	7.24	4.23	—	—	—	—	—	4.25	—	—	—	4.45
	2.5	8.20	4.36	7.05	3.98	6.84	4.54	—	4.41	4.39	4.61	—	4.44
	5.0	8.45	4.16	8.07	3.91	6.89	4.55	—	4.56	4.57	4.54	—	4.39
	7.5	8.43	4.06	8.75	3.86	7.29	4.52	—	4.31	4.73	4.44	—	4.26
	10.0	8.27	3.84	9.00	3.68	6.99	4.21	—	3.90	4.49	4.21	—	4.14
	12.5	7.94	3.67	9.25	3.57	6.48	3.83	—	3.81	4.26	3.93	—	3.92
15.0	7.61	3.50	9.34	3.44	6.37	3.72	—	—	4.13	3.52	—	3.83	
33.3	3.0	11.38	4.49	—	4.12	8.01	4.43	—	4.78	4.78	3.44	—	3.93
	5.0	10.82	4.03	10.92	4.21	7.93	4.25	—	4.63	4.85	3.45	—	3.88
	7.5	10.61	3.70	11.21	3.89	7.76	3.96	—	4.50	5.17	3.44	—	3.82
	10.0	10.45	3.57	10.95	4.02	7.45	3.72	—	4.24	5.53	3.52	—	4.15
	12.5	9.91	3.34	11.90	3.65	7.17	3.62	—	4.24	5.60	3.48	—	4.02
	15.0	9.71	3.21	10.31	3.54	6.56	3.49	—	4.10	5.44	3.32	—	3.85

要するに  $NH_3$  高圧合成反応に對して之迄に提出された機構並びに速度表式を一括して見れば次の二つに分ける事が出来る。即ち,

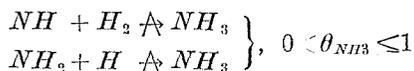
A) Temkin, Emmett

$$N_2 \rightleftharpoons (N_2)_{ad}, \quad 0 < \theta_{N_2} < 1$$

$$\frac{d P_{NH_3}}{dt} = \frac{1}{\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}\right)^r} \left\{ k_1 P_{N_2} - k_2 \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right\}$$

$$\text{但 } \begin{cases} \text{Temkin} & r = \frac{1}{2} \\ \text{Emmett} & r = \frac{2}{3} \end{cases}$$

B) 進藤, 著者等



$$\frac{d P_{NH_3}}{dt} = \frac{1}{(P_{NH_3})^r} \left\{ k_1 P_{N_2}^{0.5} P_{H_2}^{1.5} - k_2 P_{NH_3} \right\}$$

之等を比較検討する爲に Emmett の行つた入口組成  $H_2 : N_2 = 3:1, 1:1, 1:3$ , 壓力 30~100atm, S. V. 1000~150000, 450°C の合成データを夫々の速度表式を用いて計算した合成の反應速度恒數  $k$  の値を比較し, (B) の機構並びに速度表式がより妥當である事を結論した。

元來 (A) の機構は  $NH_3$  濃度の低い合成反應域の實驗結果を根據として導出したもので低壓に於ては比較的良く實驗結果に適合して居る。\*

以上常壓域から高壓域迄を總合して考へれば, 常壓及び其の附近の比較的  $NH_3$  濃度の低い場合は (A), 高壓に於ける如く比較的  $NH_3$  濃度の高い場合には (B) の機構で反應が進行して居ると考へるのが妥當であろう。然し猶此の點を明かにする爲に今後更に研究を進める必要がある。

#### §. 4 要 約

1.  $NH_3$  高壓合成反應に對し, 從來提出せられて居る二つの相對立する機構, 即ち (A) Temkin, Emmett の機構及び (B) 進藤氏の機構について其の概要を述べた。

2. 著者等が數種の工業用觸媒に就いて高壓合成を行い, それを解析した結果 (B) なる機構が成立した事を明かにした。

3. 四者が夫々提出した速度表式を用いて, Emmett のデータを解析し, (B) なる機構が妥當なる事を示し, 且速度表式中に觸媒の性能の差を表はす因子  $\gamma$  を含む事より著者等の提出した速度表式がより合理的である事を主張した。

4. 機構決定に用いた實驗的根據並びに著者等の得た實驗事實より, 比較的  $NH_3$  濃度の高い領域に於ては著者等の機構, 常壓並びに其の附近の  $NH_3$  濃度の比較的低い領域では Temkin, Emmett 等の機構が成立する事を推論した。

終りに臨み, 本研究を行うに當り種々御懇切なる御指導御助言を賜つた本學岡本教授, 現室蘭工大進藤教授に深甚なる謝意を表するものである。猶本研究費の一部は文部省科學研究費に依つたものである。

\* 著者等は高壓合成實驗で  $NH_3$  の濃度が低く  $x < 0.02$  邊りで機構が變更して行くのではないかと思われる異常現象を見出して居る。