



接触反応速度の冪表現と其の応用例：
接触反応速度の近似表現

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 進藤, 益男 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2978

接觸反應速度の冪表現と其の應用例

(接觸反應速度の近似表現)

進 藤 益 男

An Approximate Theory of the Catalytic Reaction

Masuo Shindo

Abstract

The physical meaning of γ in the Temkin-Pyzhev's theory as to the adsorption velocity of one chemical species has been interpreted as a factor originated from the repulsion potential of the adsorbed atoms.

Expanding this theory to the case where many chemical species exist, the present investigator has formulated a general, approximate expression which is applicable to the catalytic reaction.

For example, the following results have been obtained from this theory.

(1) In the oxidation of SO_2 on Pt catalyst the adsorption stage of O_2 or SO_2 must be rate-determining.

(2) The experimental results on the synthesis of NH_3 on doubly promoted Fe Catalyst at 10 atoms and inhibitive action O_2 to that reaction have been analysed and interpreted with success.

§ 1. 序 論

TEMKIN¹⁾等は NH_3 合成速度の反應動力學的研究に際し一種の化學種の吸着、脱着に對する半實驗的理論を提出した。それは次の如くである。

v_a : 吸着點一個當りの吸着速度

v_d : 同じく脱着速度

p : 吸着する化學種の氣相における分壓

p_a : 着目している吸着状態と平衡を呈すべき吸着化學種の氣相における分壓

θ : 吸着點が吸着化學種によつて占められている割合

k_a, k_d, g, h : いずれも常數

とすれば

1) TEMKIN & PYZHEV: Acta physicochimica (U.S.S.R.) 12 (1940) p. 327.

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p_a \quad (1)$$

$$v_a = k_a p \exp(-g\theta) \quad (2)$$

$$v_a = k_a \exp(h\theta) \quad (3)$$

$$\text{但し} \quad f \equiv g+h \quad a_0 = \frac{k_a}{k_d} \quad (4)$$

(2), (3) を前提して p を p_a と置き $v_a = v_d$ とすれば (1) が得られることは明らかである。(1) の θ を (2), (3) に代入すれば θ を含まない吸着化学種の分圧のみによつて表わされた v_a, v_d の表式が得られる。

$$v_a = k_a p (a_0 p)^{-\gamma} \quad (5)$$

$$v_d = k_d (a_0 p)^{1-\gamma} \quad (6)$$

$$\text{但し} \quad \gamma \equiv \frac{g}{g+h} = \frac{g}{f} \quad 1-\gamma = \frac{h}{f} \quad (7)$$

(2), (3) の解釋としては第一に吸着點の性能 (吸着に對する活性化エネルギー, 吸着ポテンシャル等) が連続的になつていて, 例えば v_a は θ なる吸着率においては $\theta=0$ の場合に比し活性化エネルギーが θ に比例して増すため (吸着ポテンシャルの低い點より逐次占められてゆくからである) (2) のようになると考えられるが, 第二の説明としては, 活性點は一種類しかないが θ が増すに従つて吸着しようとする化学種に對してすでに吸着している化学種からの反撥ポテンシャルが作用し其の大きさが θ に比例するのであるという説明もある。TEMKIN 等の原報には此の理論の實際成立することを示す例が引用されている。又 EMMETT¹⁾ の紹介によると BRUNAUER 等²⁾ は EMMETT³⁾ 等の NH_3 合成用 Fe 觸媒に對する N_2 の吸着實驗を解析し (1), (2), (3) が成立していることを確かめ, 此の場合の γ として 0.724 なる値を得ているとのことである。

とにかく一種の化学種の吸着に對する TEMKIN 等の理論は相當有力なことは此等の實例で明らかであるから, 此の報告では, もう少し正確な接觸反應の理論よりこれを吟味し, 次に多種類の化学種が吸着し得る場合に擴張し, これを基礎として一般の接觸反應速度の近似表現を求めてみる。

§ 2. TEMKIN 等の理論の吟味と γ の物理的意味

以下活性點は一種類とし, 吸着化学種よりの反撥ポテンシャルを考慮するという立場を

- 1) EMMETT & KUMMER: Ind. Eng. Chem. 35, (1943) p. 677.
- 2) BRUNAUER, LOVE & KEENAN: J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) p. 751.
- 3) EMMETT & BRUNAUER: ibid., 56 (1934) p. 56.

とる。一種の化學種 (種々なる記號に 1 という添字を附す) の吸着點 1 個當りの吸着速度 v_{a1} 等¹⁾ は

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a_1^* \lambda_1 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a_1^*}{1 + a_1 \lambda_{a1}} \lambda_1 \quad (8)$$

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_1 \frac{a_1^*}{a_1} \quad (9)$$

θ_0 : 吸着點の空いている確率で此の場合は吸着し得る化學種は一種類としているから $(1 - \theta_1)$ に等しい。

a_1^* : 1 なる化學種の氣相より吸着状態に移る途中の遷移状態に對する状態和

a_1 : 1 なる化學種の吸着状態に對する状態和

λ_1 : 1 なる化學種の氣相における絶対活動量

λ_{a1} : 同じく吸着状態に對する絶対活動量。ここでは吸着速度を問題にしているのだから勿論吸着平衡の状態ではなく λ_1 と λ_{a1} は異なる。

κ は通過係數, k は Boltzmann 常數 h は Planck 常數である。 a_1^* , a_1 は溫度 T を一定にして置いても θ によつて變わるのであるが, 最も簡単に次の如く表わし得るものとする。

$$a_1^* = a_{10}^* \exp\left(\frac{-u_{11}^* \theta_1}{RT}\right), \quad a_1 = a_{10} \exp\left(\frac{-u_1 \theta_1}{RT}\right) \quad (10)$$

u_{11}^* は着目している吸着點の周りの吸着點が全部吸着化學種によつて占められている場合, それらと遷移状態にある化學種との間の反撥ポテンシャル, u_{11} は同様吸着している状態種との間のものである。そうすれば (8), (9) は

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a_{10}^* \exp\left(\frac{-u_{11}^* \theta_1}{RT}\right) \lambda_1 \quad (11)$$

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_1 \frac{a_{10}^*}{a_{10}} \exp\left\{\frac{(u_{11} - u_{11}^*) \theta_1}{RT}\right\} \quad (12)$$

λ_1 は p に比例するから (11), (12) が (2), (3) の如く表わされるためには近似的に

$$\exp(-g\theta) \propto (1 - \theta_1) \exp\left(\frac{-u_{11}^* \theta_1}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\exp(h\theta) \propto \theta_1 \exp\left\{\frac{(u_{11} - u_{11}^*) \theta_1}{RT}\right\} \quad (14)$$

でなければならない。それがためには例えば (13) の場合 $(1 - \theta_1)$ の θ_1 による變化の度合が \exp の頂に比し小でなくてはならないから $(1 - \theta_1) \approx 0$, 即ち $\theta_1 \approx 1.0$ では (13) は成立し得ない。(2) を直接みても $\theta \approx 1.0$ であつても $v_a \approx 0$ で不合理である。 $\theta_0 \approx 1.0$ の場合は (3) が成立し得ない。従つて θ_0 , θ_1 が 1.0 にいずれも殆ど等しくなければ (1), (2), (3) は近似的

1) 進藤: 北大工葉報 第 1 號 (昭 23) p. 14, 同 第 3 號 p. 113.

に成立する可能性があることになる。此の場合 r の物理的意味を考えてみると大略

$$g \propto \frac{u_{11}^*}{RT}, \quad h \propto \frac{u_{11} - u_{11}^*}{RT}$$

であるから

$$r = \frac{g}{g+h} \doteq \frac{u_{11}^*}{u_{11}} \quad (15)$$

即ち r は周りの吸着化学種から遷移状態の化学種に対する反撥ポテンシャルと吸着状態に対する同様のものとの比で明瞭な物理的意味を持ち 1.0 より小さい数な筈である。

§ 3. 多種類の化学種の吸着に対する擴張

TEMKIN 等の一種類の化学種の吸着理論を多種類の化学種が競つて吸着し得る場合に擴張しよう。異なる化学種に 1, 2, ..., n, ... の番號を附し, i なる化学種に関する量は i なる添字を附して標識しよう。§ 2 と同様な記號を使い

$$\begin{aligned} v_{ai} &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_0 a_i^* \lambda_i = \kappa_i \frac{kT}{h} \frac{a_i^*}{1 + \sum_j a_n \lambda_j} \lambda_i \\ &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_0 a_{i0}^* \exp \left\{ \frac{-(u_{i1}^* \theta_1 + u_{i2}^* \theta_2 + \dots + u_{in}^* \theta_n + \dots)}{RT} \right\} \lambda_i \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{ai} &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_i \frac{a_i^*}{a_i} = \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_i \frac{a_{i0}^* \exp \left\{ \frac{-(u_{i1}^* \theta_1 + \dots + u_{in}^* \theta_n + \dots)}{RT} \right\}}{a_{i0} \exp \left\{ \frac{-(u_{i1} \theta_1 + \dots + u_{in} \theta_n + \dots)}{RT} \right\}} \\ &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_i \frac{a_{i0}^*}{a_{i0}} \exp \left\{ \frac{(u_{i1} - u_{i1}^*) \theta_1 + \dots + (u_{in} - u_{in}^*) \theta_n + \dots}{RT} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

θ_0 は $1 - \sum_n \theta_n$ に等しい。又 例えば u_{i1} は着目點に吸着している i なる化学種と, 其の周りの點全部に n なる化学種が吸着している場合, それらとの間の反撥ポテンシャルを表わす。

(16), (17) を更に次の如く近似的に表わそう。

$$v_{ai} = k_{ai} \exp \left\{ -(g_i \theta_1 + \dots + g_{in} \theta_n + \dots) \right\} \lambda_i \quad (18)$$

$$v_{ai} = k_{ai} \exp \left\{ (h_{i1} \theta_1 + \dots + h_{in} \theta_n + \dots) \right\} \quad (19)$$

吸着平衡に対しては, (18) と (19) を等置しかつ $\lambda_i = \lambda_{ai}$ なることを注意し

$$\frac{k_{ai}}{k_{ai}} \lambda_{ai} = \exp \left\{ (h_{i1} + g_{i1}) \theta_1 + \dots + (h_{in} + g_{in}) \theta_n + \dots \right\} \quad (20)$$

$$f_{in} \equiv h_{in} + g_{in}, \quad k_i \equiv \frac{k_{ai}}{k_{ai}} \quad (21)$$

とすれば

$$f_{i1}\theta_1 + f_{i2}\theta_2 + \dots + f_{in}\theta_n + \dots = \ln k_i \lambda_{ai}, \quad i = 1, 2, \dots, n \dots \quad (22)$$

なる吸着等温式が得られる。(22)の中の λ は吸着状態に對する絶對活動量であり、(22)は吸着平衡でない場合にも成立する。(22)を $\theta_1, \dots, \theta_i, \dots$ の聯立一次方程式と見做し解けば

$$\theta_i = m_{i1} \ln k_1 \lambda_{a1} + \dots + m_{in} \ln k_n \lambda_{an} + \dots, \quad i = 1, 2, \dots, n, \dots \quad (23)$$

を得る。 m_{jk} は f_{in} 等の函数である。これを(18), (19)に代入すれば

$$v_{ai} = k_{ai} \lambda_i \times (k_1 \lambda_{a1})^{-(g_{i1} m_{11} + g_{i2} m_{21} + \dots + g_{in} m_{n1} + \dots)} \times (k_n \lambda_{an})^{-(g_{i1} m_{1n} + \dots + g_{in} m_{nn} + \dots)} \quad (24)$$

$$v_{ai} = k_{ai} \times (k_1 \lambda_{a1})^{(h_{i1} m_{11} + h_{i2} m_{21} + \dots + h_{in} m_{n1})} \times \dots \quad (25)$$

(25)の別の表わし方を求めるため(18), (19)より(20)の關係を参照すれば

$$v_{ai} / v_{ai} = \lambda_i / \lambda_{ai} \quad (26)$$

(26)はもともと $\theta_i / \theta_0 = a_{ai} \lambda_{ai}$ なる關係より(16), (17)で既に成立している關係である。(26)を使えば(21)の第2式を参照し

$$v_{ai} = v_{ai} \frac{\lambda_{ai}}{\lambda_i} = k_{ai} k_i \lambda_{ai} (k_1 \lambda_{a1})^{-(g_{i1} m_{11} + \dots + g_{in} m_{n1} + \dots)} \times \dots \times (k_i \lambda_{ai})^{-(g_{i1} m_{1i} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \times \dots = k_{ai} (k_1 \lambda_{a1})^{-(g_{i1} m_{11} + \dots + g_{in} m_{n1} + \dots)} \times \dots \times (k_i \lambda_{ai})^{1 - (g_{i1} m_{1i} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \quad (27)$$

(27)において $1 - (\dots)$ の形の指數を持つのは $(k_i \lambda_{ai})$ だけである。(25)の代りに(27)を用いてもよい。さて例えば(24)を見れば i なる化學種の吸着速度は n なる化學種が吸着していれば n なる化學種の吸着状態の絶對活動量 λ_{an} のある露に逆比例することになる。以後(5), (6), (24), (25), (27)等を吸着及び脱着速度の露表現と呼ぶことにする。

若し

$$\frac{g_{i1}}{f_{i1}} = \dots = \frac{g_{in}}{f_{in}} = \dots \equiv \gamma_i \quad (28)$$

ならば(22)より

$$g_{i1}\theta + g_{i2}\theta_2 + \dots + g_{in}\theta_n + \dots = \gamma_i (f_{i1}\theta_1 + \dots + f_{in}\theta_n + \dots) = \ln (k_i \lambda_{ai})^{\gamma_i} \quad (29)$$

$$v_{ai} = k_{ai} \lambda_i (k_i \lambda_{ai})^{-\gamma_i}$$

$$v_{at} = k_{at} (k_i \lambda_{at})^{1-r_i} \quad (30)$$

となり一種の化學種の吸着の場合と同じ形の表現が得られる。さて $k_i \equiv k_{ad}/k_{at}$ であるが (16) (17) を各々 (18), (19) の如く表わしたのであるから近似的に

$$k_i \approx a_{i0}^* / \left(\frac{a_{i0}^{*n}}{a_{i0}} \right) = a_{i0} \quad (31)$$

次に此の近似表現の適用範囲であるがそれは (16), (17) を (18), (19) の如く表わして良いかどうかの吟味をすればよい。§2 と同様に $\theta_0, \theta_1 \dots \theta_i \dots$ の中のどれも殆ど 1.0 に等しくなければ近似的に成立する可能性がある。

§4. 接觸反應速度の異表現

接觸反應速度の理論は吸着理論と反應速度論を結合して得られるのであるが、前節に多種類の化學種の吸着理論を導入したから此の取扱を接觸反應速度の理論にまで及ぼしてみよう。

始原系を δ , 生成系を ϵ とし

\bar{v} : 活性點 1 個當りの正反應の速度

\bar{v} : 同上逆反應の速度

λ_δ : 始原系の絶対活動量

λ_ϵ : 生成系の絶対活動量

a^* : 1 個の活性點上における $\delta \rightarrow \epsilon$ の遷移状態に対する状態和

とすれば接觸反應速度の一般論¹⁾より

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a^* \lambda = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_n \lambda_{an}} \lambda_\delta \quad (32)$$

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a^* \lambda_\epsilon \quad (33)$$

n は活性點に吸着し得る化學種に番號を附したものであり、例えば i なる化學種は 2 個以上の分子から成立しているとしても適用できるのである。着目している活性點の周りの活性點には全部 n なる化學種が吸着しているとした場合、それと其の活性點上で遷移状態にある反應系との間の反撥ポテンシャルを u_n^* とし

$$a^* = a_0^* \exp \left\{ - \frac{(u_1^* \theta_1 + \dots + u_n^* \theta_n + \dots)}{RT} \right\} \quad (34)$$

の如く近似し得るとすれば (16) を (17) で近似したと同様 (32) を次の如く近似し得る可能

1) 遠藤: 北大工業報. 第 3 號. p. 113.

性がある。

$$\bar{v} = k\lambda_3 \exp \left\{ - (g_1\theta_1 + g_2\theta_2 + \dots + g_n\theta_n + \dots) \right\} \quad (35)$$

θ_n 等はやはり (23) の如く表わされるからこれを代入して (24) と同様な次の表式を得る。

$$\bar{v} = k\lambda_3 \prod (k_n\lambda_{an})^{-an} \quad (36)$$

$$\bar{v} = \bar{v} \frac{\lambda_5}{\lambda_3} = k\lambda_5 \prod (k_n\lambda_{an})^{-an} \quad (37)$$

即ち n なる吸着化學種が存在すれば反應速度は $(k_n\lambda_{an})^{an}$ に逆比例する。此の場合の an は一種の化學種の吸着の場合の τ に對應するものであるがかならず 1.0 より小さいとは斷定できない。 $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n, \dots$ を含んでいない (36), (37) を以後接觸反應速度の羈表現と呼ぶことにする。

§ 5. 應用例 (1) 白金網による SO_2 の接觸酸化速度

周知の如く BODENSTEIN 等¹⁾ は白金網を觸媒とする SO_2 酸化の實驗結果を次のようにまとめている。例えば SO_2 の分壓を p_{SO_2} で表わせば

$$v = k \frac{p_{\text{SO}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^{0.5}} \quad (\text{O}_2 \text{ 過剰の場合}) \quad (38)$$

$$v = k' \frac{p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^{0.5}} \quad (\text{SO}_2 \text{ 過剰の場合}) \quad (39)$$

これに對する反應機構の説明として最初には觸媒面上に相當な厚さで SO_3 が吸着しているため、例えば O_2 過剰の場合は SO_2 が其の膜を擴散して行く速さが律速的であるとした。後に SO_3 の吸着膜は單分子層に過ぎず又活性化エネルギーが3次元の擴散にしては高すぎるところから、觸媒表面の2次元的擴散が律速的であるとした。しかし此の説明は反應速度が何故 p_{SO_3} の 0.5 乗に逆比例するかを明らかにしたわけではない。

さて § 4 の理論よりみれば O_2 過剰の場合は SO_2 の吸着が、 SO_2 過剰の場合は O_2 の吸着が律速的であるとして説明できる。其の際活性點は一部 SO_3 によつて占められ $0 < \theta_{\text{SO}_3} < 1.0$ であるため反應速度は p_{SO_3} のある羈、此の場合は 0.5 乗に逆比例するのである。活性化エネルギーが相當高いことも律速段階が吸着であるとすれば難點ではなくなる。

§ 6. 應用例 (2) Fe 觸媒による 10Atm. における NH_3 合成速度

著者²⁾ は先に LARSON 等³⁾ の二重に助觸された Fe 觸媒による NH_3 合成速度の實驗を

- 1) BODENSTEIN & FINR: Z. Phys. Chem., 60 (1907) p. 1.
- 2) 進藤: 北大工業報, 第 3 號, p. 136.
- 3) LARSON & TOUR: Chem. and Met. Eng. 26, II (1922) p. 647.

解析したが其の中に次のような結果を得ていた。

mv_0 : 觸媒充填層單位體積當りの NH_3 合成速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$)

P : 全壓 (Atm.)

x : NH_3 のモル分率

とすれば、

(420°C, 31.6 Atm., $0.04 < x$)

$$mv_0 = 9.72 \times 10^{-9} \frac{P(1-x)^2}{x} - 3.07 \times 10^{-6} \quad (40)$$

反應機構としては



活性點の狀況は $\theta_{\text{NH}_3} \approx 1.0$ として説明して置いた。ところで同温度の 10 Atm. の實驗結果を解析してみると (40) は少し大き過ぎる結果を與える。此は NH_3 の分壓が低くなれば

$$0 < \theta_{\text{NH}_3} < 1.0 \quad (41)$$

となるからであると解釋して置いた。

さて (41) の狀況では § 4 の理論が適用可能かも知れないから活性點には一部 NH_3 のみが吸着しているものとし NH_3 に對する a を 0.5 とし

$$\frac{1}{(Px)^{0.5}} \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} (Px) \right\},$$

K_p は平衡恒數

の値を實測から得られている mv_0 の數値と對應させ點綴してみると第一圖に示すように殆ど直線となる。即ち

(420°C, 60 Atm., $0.0135 < x$)

$$mv_0 = 1.50 \times 10^{-8} \frac{P^2(1-x)^2}{(Px)^{0.5}} - 4.74 \times 10^{-6} (Px)^{0.5} \quad (43)$$

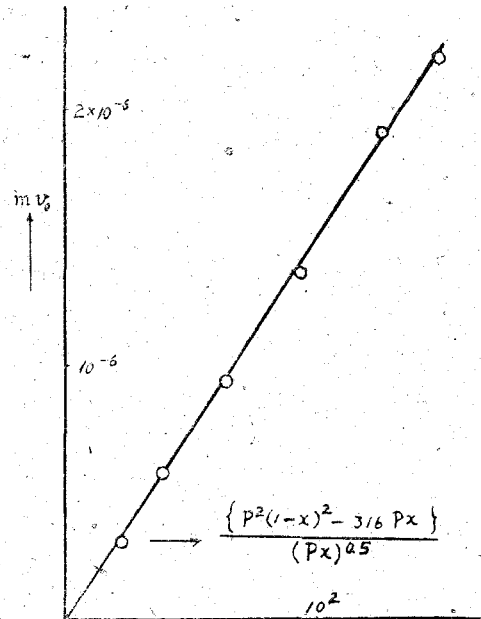
$$0 < \theta_{\text{NH}_3} < 1.0$$

が確かめられた。

§ 7. 應用例 (3) NH 合成用 Fe 觸媒に對する O の阻害作用

ALMQUIST 等¹⁾は (S.V) を 5000, 温度は 444°C とし種々に助觸された Fe 觸媒によつて NH_3

1) ALMQUIST & BLACK: J. Am. Chem. Soc., 48 (1926) p. 2816, 2820.



第 1 圖

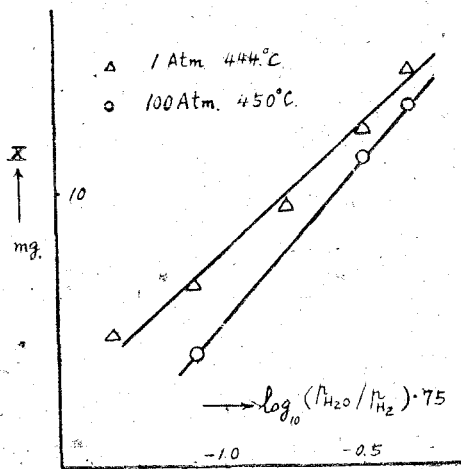
の常壓合成を行つた。入口ガスは H₂ 對 N₂ が 3 : 1 の混合ガスに O₂ 或は H₂O を其のモル分率を種々に變えて (絶對量は小) 混合したものを使つている。出口の NH₃ のモル分率が定常的に一定となるまで出口の H₂O の濃度を時間的に追跡し、入口の O₂ 或は H₂O の種々なるモル分率に對し觸媒充填層内に残留する O₂ の量と NH₃ 合成率を實測した。O₂ の場合も H₂O を入口でまぜて置く場合も O の量さえ等しければ合成率も O₂ の残留量も同じとなつている。EMMETT¹⁾ 等は更に 450°C, 100 Atm. で同様な實驗を行つている。これらの實驗の定量的結果として O₂ の吸着量は $(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.5}$ に比例し NH₃ 合成率は O₂ の吸着量に逆比例すること及び酸素は H₂O としてではなく活性點上に存在しているだろうことが彼等によつて述べられている。此の實驗では阻害物質の氣相における分壓、總吸着量、問題に

第 1 表 921 番 觸 媒

全 壓	溫 度	f_{H_2O}	\bar{X}	NH ₃ %	$(f_{H_2O}/f_{H_2}) \cdot 75$
1	444°C	0.0004	4.8	0.205	0.04
1	"	0.0008	6.6	0.170	0.08
1	"	0.0016	9.4	0.120	0.16
1	"	0.0032	12.2	0.093	0.32
1	"	0.0048	14.5	0.075	0.48
100	450°C	0.08	4.1	4.40	0.08
100	"	0.33	11.3	2.45	0.33
100	"	0.48	13.1	2.16	0.48

している反應に對する影響等が實測されているのであるから § 3, 4 の理論が此の場合あてはまるかどうか検討できる。彼等の Al のみによつて助觸された 921 番觸媒に對する結果を第一表に示す。

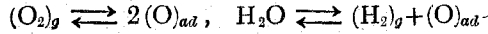
X は残留している O₂ の量を mg で表わしたものである。NH₃% は NH₃ のモル分率 x の出口の値 x_e に對應する。 x は反應管の位置によつて異なるのであるが x は非常に小さいから p_{H_2O}/p_{H_2} の計算には p_{H_2} は、全壓が 1 Atm. の場合は 0.75 Atm. 100 Anm. の場合は 75 Atm. とし、又 p_{H_2O} は全區間入口の値と同じとしてある。今 X 對 $\log_{10} (p_{H_2O}/p_{H_2}) \cdot 75$ の圖を作ると第 2 圖の如く 1 Atm. 444°C の場合と、100 Atm. 450°C の場合とは大略一致した直線となる。X は § 1, 3 の θ に比例する量であるから此の結果は、絶對活性動量が (p_{H_2O}/p_{H_2}) に比例するもの即ち O 或は O₂ が活性點上に吸着していることを示す。1 Atm. と 100 Atm. に對する兩直線が完全に一致していないのは溫度の差異が最も大きい原因であらう。



第 2 圖

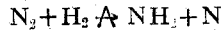
1) EMMETT & BRUNAUER; J. Am. Chem., Soc., 52 (1930) p. 2682.

又此の實驗で出口から出てくる酸素はすべて H_2O としてであるから、 g をもつて氣相、 ad をもつて吸着状態を示すものとすれば

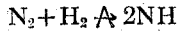


が成立していて $(O_2)_g$ は非常に小さくなつているのであろう。筆者¹⁾は前に LARSON 等²⁾の二重に助觸された Fe 觸媒による 10 Atm. における H_2O の阻害實驗の検討において、活性點には H_2O が強く吸着していると考えたが、1 Atm. 及び 100 Atm. と壓の變化した場合の此の實驗の検討により、それは訂正されなくてはならない。

次に出口の x_e を使つて O の阻害作用を反應動力學的に解析してみよう。反應速度式として次の二つを取つてみる。



$$mv_0 = \alpha' \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\} \quad (41)$$



$$mv_0 = \alpha'' \left\{ P^2(1-x)^2 - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{(Px)^2}{P^2(1-x)^2} \right\} \quad (42)$$

(41), (42) はいずれも活性點上には何も化學種が吸着していない場合の式であるが若し O が其の一部に吸着していれば §4 より α は適當な α_1 なる指數により $(p_{H_2O}/p_{H_2})^{\alpha_1}$ に逆比例することが言える可能性がある。

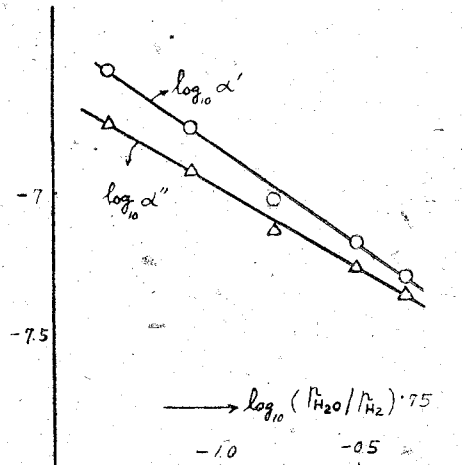
$$\int_{x_e}^{x_0} \frac{dx}{(1+x)^2 mv_0} = \frac{10^7 \times 8.07}{(S.V)} \quad (43)$$

を使い通常の方法により、先ず 1 Atm. の場合について種々なる入口の H_2O のモル分率に對しそれに対応する x_e より α' , α'' を計算してみると第 2 表の如くなる。

第 2 表

p_{H_2O}	$\alpha' \times 10^7$	$\alpha'' \times 10^7$
0.0004	2.83	1.79
0.0008	1.71	1.19
0.0016	0.93	1.45
0.0032	0.66	1.08
0.0048	0.50	0.85

$\log_{10} \alpha'$, $\log_{10} \alpha''$ 對 $\log_{10} (p_{H_2O}/p_{H_2})$ を圖示すると



第 3 圖

1) 66頁 脚註 2).

2) 同上 3).

第3圖の如く殆ど直線となり §4 の理論が成立していることが判る。即ち

$$mv_0 = 1.41 \times 10^{-9} \frac{1}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.701}} \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\} \quad (44)$$

或は

$$mv_0 = 3.43 \times 10^{-9} \frac{1}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.581}} \left\{ P^2(1-x)^2 - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{x^2}{(1-x)^2} \right\} \quad (45)$$

(44) と (45) のどちらが良く實驗結果を表わし得るかは判定できなかつた。次に 100 Atm. の場合は NH₃ の分壓が大となり NH₃ も相當活性點上に吸着しているものと想像されるから α', α'' は (p_{H₂O}/p_{H₂}) のある羈のみならず (p_{NH₃}) のある羈にも逆比例するであろう。今 (p_{NH₃}) の羈指數 α₂ を種々に變えそれに對し (p_{H₂O}/p_{H₂}) の最も適當な指數 α' を求め、それが (44) 或は (45) と同じになるように試誤法で追跡すると次のような表式に到達する。

$$mv_0 = \frac{\alpha'_0}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.701}} \left\{ \frac{P^2(1-x)^2}{(Px)^{0.55}} - \frac{3.079}{K_p} (Px)^{0.35} \right\} \quad (46)$$

或は

$$mv_0 = \frac{\alpha''_0}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.581}} \left\{ \frac{P^2(1-x)^2}{(Px)^{0.475}} - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{(Px)^{0.525}}{P^2(1-x)^2} \right\} \quad (47)$$

α'_0, α''_0 を (43) を使い求めてみると第3表の如くなり大體一致した値が得られる。

即ち §4. の理論において二種の化學種が活性點上に存在している場合の一例が得られた。

第 3 圖

p _{H₂O}	α'_0 × 10 ¹²	α''_0 × 10 ¹²
0.08	3.96	7.51
0.33	3.96	7.09
0.48	3.94	7.25

§8 要 約

一種の化學種の吸着に對する TEMKIN-PYZHEV の近似理論を、吸着化學種の反撥ポテンシャルを考慮に入れる立場より吟味し γ の物理的意味に論及した。次にこれを多種の化學種の吸着し得る場合に擴張し、これを基礎とし、羈表現と名附けた、接觸反應速度に對する近似式を導いた。此の理論の應用として、(1) 白金網による SO₂ の接觸酸化は SO₂ 或は O₂ の吸着が律速的となつてゐることを主張し (2) 二重に助觸された Fe 觸媒による 10 Atm. における NH₃ 合成速度を、(3) 又 NH₃ 合成用 Fe 觸媒に對する酸素の阻害作用を解析した。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授の指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。(昭和24年4月, 日本化學會年會, 同7月同會北海道大會に於て講演)

(昭和24年11月10日受付)