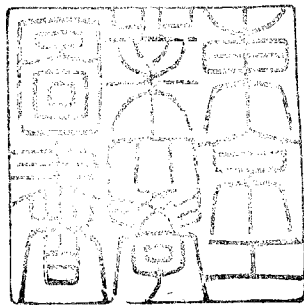


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	アンモニア合成反応に於る同位体効果と反応機構
Title(English)	
著者(和文)	秋鹿研一
Author(English)	KEN-ICHI AIKA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第276号, 授与年月日:1969年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第276号, Conferred date:1969/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

「アンモニア合成反応に於る  
同位体効果と反応機構」



東京工業大学 大学院

化学工学課程 尾崎研究室

秋鹿 研一

東京工業大学 267083

# 目次

## 第1章 序論

p. 1

## 第2章 鉄触媒上でのアンモニア合成反応と

### その同位体効果

2-1	緒言	p. 10
2-2	実験	p. 11
2-3	実験結果	p. 18
2-4	動力学的解析	p. 24
2-5	討論	p. 32
2-6	一重促進鉄による補足的実験	p. 36
2-7	この章のまとめ	p. 42

## 第3章 窒化モリブデン上でのアンモニア合成の

### 反応機構

3-1	緒言	p. 43
3-2	実験	p. 45
3-3	結果	p. 46
3-4	討論	p. 63
3-5	第3章のまとめ	p. 79

第4章 ルテニウム触媒によるアンモニア合成の  
反応機構

4-1	緒言	p. 80
4-2	実験	p. 81
4-3	結果と考察	p. 82
4-4	第4章のまとめ	p. 100

第5章	総括的考察	p. 101
-----	-------	--------

付録	p. 121
----	--------

謝辞	p. 126
----	--------

# 第1章 序論

## アンモニア合成の基本的概念

アンモニア合成反応は工業的重要性とその歴史的深さから、今日まで多くの研究がなされてきた。今世紀の初頭には Harber<sup>101, 102)</sup>、Nernst<sup>103)</sup> 等が中心になり、当時の物理化学平衡論の主要問題として研究されていた。これらの研究が基礎となって Harber, Bosch 及び Mittasch を中心として、アンモニア合成の大規模な工業化（空中窒素の固定）へと発展していった。そのためには多くの研究がなされねばならなかったが、特に高温高圧に耐える大型装置の開発と、触媒や反応条件の選定が中心的な問題となっていた。この反応の触媒には、平衡論研究の時代にすでに鉄が用いられていたが、<sup>101, 104, 105)</sup> 実用価値の高いものを得るために Mittasch はあらためて、ほとんどあらゆる物質をテストし、今日も用いられている二重促進鉄触媒<sup>106)</sup>

- 
- 101) F. Harber and G. van Oordt., *Z. anorgan. Chem.* 43, 111 (1904) and 44, 341 (1905)
- 102) F. Harber, *Z. angew. Chem.* 27, 473 (1914)
- 103) W. Nernst, W. Jost and G. Jellinek, *Z. Electrochem.* 13, 521 (1907) and 14, 373 (1908)
- 104) W. Ramsey and G. Young, *J. Chem. Soc. London* 45, 88 (1884)
- 105) M. Perman and G. Atkinson, *Proc. Royal. Soc. London*, 74, 110 (1904) and 76, 167 (1905)
- 106) これは  $Al_2O_3$  及び  $K_2O$  を促進剤として含むものであるが、今日はこの主体として他の促進剤も加えられている。

を得た。この触媒の探索と技術開発の物語は、Frankenburg<sup>(107)</sup> や Mittasch<sup>(108)</sup> の総説に興味深くみることができる。

触媒化学としての研究が本格的になされたのはこの時代を過ぎてからのことである。あらゆる物質の中でアンモニア合成の触媒になる物質は、鉄、モリブデン、タングステン、マンガン、ウラン、オスミウム、ルテニウム等のVI, VII, VIII族を中心とした金属、又はこれ等に還元しにくい金属酸化物が少量加わったものである。これ等の金属は、白金のように水素を活性化するものと異り、窒素に対して強すぎも又弱すぎもしない親和力を持つ金属であり、窒素を丁度適当に活性化することのできる金属であると言える。水素の解離エネルギーが  $103 \text{ kcal/mol}$  であるのに較べて窒素のそれは  $225 \text{ kcal/mol}$  もあり、これを解離させて反応に結びつけるのがこの触媒の主要な役割になることは当然であると言える。

この単純な原理は交換反応を用いた研究によって次第に確かになっていった。Taylor と Jungers<sup>(109)</sup> は二重促進鉄上で

(107) W. G. Frankenburg, "Catalysis" ed. by P. H. Emmett, Reinhold N.Y., (1955) vol.3, p174

(108) A. Mittasch, "Advance in Catalysis" 2, 82 (1950)

(109) H. S. Taylor and J. C. Jungers, J. Am. Chem. Soc. 57, 660 (1935)

$\text{NH}_3$  と  $\text{D}_2$  の交換反応をはいめて研究し、この反応は合成反応よりず、と低い温度(室温)で起こることも見出し<sup>110)</sup> Farkas<sup>111)</sup> は純鉄上では  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の交換反応は  $\text{NH}_3$  と  $\text{D}_2$  の交換反応より更に速く起、ていることを見出した。<sup>127)</sup> 一方 Emmett と Brunauer<sup>112)</sup> は窒素の化学吸着速度はアンモニア合成速度とほぼ同じであることを示した。これ等の事実はアンモニア合成反応の律速段階は窒素の活性化であり、水素の吸着やアンモニアの脱離とはなっていないことを示している。

このことを基礎に Temkin と Pyzhev<sup>113)</sup> は更に、反応中の主吸着種は窒素であること、窒素の吸着脱離の活性化エネルギーは吸着量に対して直線的に変化することを仮定し、全反応のイメージを実験で確かめられる速度式の形に作り上げた。そして99%の動力学的実験事実がこの速度式でほぼ説明され、これ等のイメージがアンモニア合成反応の一般的な機構として

110) 同様な研究が最近詳しく行われている。C. Bokhoven, M. J. Gergels and P. Mars, Trans. Faraday Soc. 55, 315 (1959), J. R. Gutmann, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 7, 186 (1960), H. Uchida and N. Todo, Bull. Chem. Soc. Jap. 29, 762 (1956)

111) A. Farkas, Trans. Farad. Soc. 32, 416 (1936)

112) P. H. Emmett and S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 56, 35 (1934)

113) M. I. Temkin and V. Pyzhev, Acta Physicochim. U.S.S.R. 12, 327 (1940)

受け入れられて来た。

### 窒素の吸着と交換反応

このように窒素の活性化はアンモニア合成に直結するものであり、そのために窒素の吸着や交換の研究が多くなされてきた。化学吸着をした窒素は果して分子状であるか原子状であるか。Brunauer と Emmett<sup>114)</sup> はCO吸着への影響から、原子状であると考へ(鉄触媒) Boudart<sup>115)</sup> はタングステン上では低温では解離は不完全だが高温では原子状で吸着してゐると考へた。化学吸着窒素は一種類でなく解離しない化学吸着が低温で起こることが 鉄<sup>116)</sup> コバルト<sup>117)</sup> ニッケル<sup>118)</sup> について調べられ、又ニッケル上に分子状で吸着した窒素は赤外スペクトルで観測されるようになった。<sup>119,120)</sup> 又タングステンについては色々な化学吸着窒素のあることが詳しく調べられるように

- 114) S. Brunauer and P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1732  
 115) M. J. Boudart, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1531, 3556 (1952) (1940)  
 116) R. J. Kokes and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2082 (1958)  
 117) R. J. Kokes and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1037 (1960)  
 118) R. J. Kokes, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** 3018 (1960)  
 119) R. P. Eischens and J. Jacknow, in: *Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis* (North-Holland, Amsterdam, 1965) p. 627  
 120) R. V. Hardeveld and A. V. Montfoort, *Surface Science* **4**, 396 (1966)

なった。<sup>121~125)</sup> 一方 Joris と Taylor<sup>126)</sup> によつてはじめて研究された窒素の同位体交換反応は、Kummer と Emmett<sup>127)</sup> 及び McGeer と Taylor<sup>128)</sup> によつて詳しく研究され、窒素の同位体交換とアンモニア合成はおよそ同じ速度で起こることがわかったが、同時に痕跡量の酸素や水蒸気が交換を強く阻害する一方、共存する水素はこれを大きく促進することも示された。

これ等の研究により、窒素の触媒との作用について新しい情報が得られたと同時に、合成反応の機構に新しい問題を持ち込むこととなった。反応中にはどんな吸着種が存在し、合成反応の中固体となるものはどんなものであるかを、改めて、合成反応の条件で調べなければならなくなったのである。

121) J. A. Becker, Adv. Catalysis 7, 159 (1955)

122) B. M. W. Trapnell, Trans. Farad. Soc. 48, 160 (1952)

123) G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 23 1543 (1955); 24 482 (1956)  
J. Phys. Chem. 60 1388 (1956)

124) P. Kisluk, J. Chem. Phys. 30 174 (1959); 31 1605 (1959)

125) J. T. Yates and T. E. Madey, J. Chem. Phys., 43 1055 (1965); 44 1675 (1966)

126) G. G. Joris and H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 7 893 (1939)

127) J. T. Kummer and P. H. Emmett, J. Chem. Phys. 19 289 (1951)

128) J. P. McGeer and H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 73, 2743 (1951)

## 反応機構の研究

合成反応中の各原子の組みかえの様子は動力学的研究やトレーサーを用いて調べられて来た。実験の行い易い分解反応は多くの金属触媒で研究され、Temkinの式で整理できるものが多い。Kemballが中心になって不純物を含まないきれいな金属を蒸着膜で作り、アンモニア分解の研究をより純粋化した方法で行い、金属の触媒作用の基礎的なデータを出す努力がなされた。<sup>129)</sup> 反応論の基本的問題となるトレーサーを用いて反応機構を調べる方法は日本の研究者~~を~~中心に進められた。<sup>130)</sup> 堀内は彼の導入した化学量数による律速段階決定法がこの反応の機構解明に有力であることを示し、<sup>131)</sup> Bokhoven等<sup>132)</sup> や田中<sup>133)</sup> は鉄触媒では窒素の~~吸~~解離が律速段階であることをこの方法で示した。これは今までの反応機構が実際の反応中で正しいものであることをはじめて確かめたことと言える。又田丸<sup>134)</sup> は反応中の吸着量を測定し、今までの動力学が気相の情報しか得られなから

- 
- 129) S.R. Logan, R.L. Moss and C. Kemball, Trans. Farad. Soc. 54, 922 (1958)  
S.R. Logan and C. Kemball, *ibid.* 56, 144 (1960)
- 130) J. Horiuti, Adv. Catalysis 9, 339 (1957); T. Kwan, J. Catalysis 1, 199 (1962)
- 131) S. Enomoto and J. Horiuti, J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ. 2, 87 (1953)  
S. Enomoto, J. Horiuti and H. Kobayashi, *Ibid.* 3, 185 (1955)
- 132) C. Bokhoven, M.J. Dongelo and P. Mars, Trans. Farad. Soc. 55, 315 (1959)
- 133) K. Tanaka, J. Res. Inst. Cat. Hok. Univ., 13, 119 (1965) and 14, 153 (1966)

たのも、吸着窒素及び水素の量的な挙動を調べ、その各々の役割を解明しようと努力した。一方尾崎等<sup>135)</sup>は二重促進鉄触媒上でのアンモニア合成反応に於て、重水素の方が軽水素より著しく速く反応することを見出し、動力学的方法による詳しい研究の結果、Temkinの速度式は必ずしも適当でなく、Langmuir型の式で整理でき、こゝであらわれた逆同位体効果は、アンモニアや水素と平衡にある主吸着種NHの量的違いであると結論した。合成反応の速度式がTemkinの式よりLangmuir型の式で表わした方が適当であることは他にも示されるようになった。<sup>136~138)</sup> こうして反応中の詳細な機構が次第に解明されるようになり、触媒反応論に先駆的役割を果たしている。

### 反応機構の問題点

反応中の触媒表面の現象を直接とらえる方法がいまだ成功していないために、この単純な反応に於ても多くの未解決の問題

- 
- 134) K. Tamaru, "Proc. 2nd Intern. Cong. Cat." Editions Technip, Paris 1961 1 p325  
K. Tamaru, Adv. Catalysis 9, 699 (1957)
- 135) A. Ozaki, H.S. Taylor and M. Boudart, Proc. Roy. Soc. A, 258, 47 (1960)
- 136) 久保田宏, 進藤益男, 化学工学 23, 242 (1959)
- 137) A.J. Nozik and D.W. Behnken, J. Catalysis 4 469 (1965)
- 138) R. Krabetz and Cl. Peters, Ber. Phys. Chem. 67 381 (1963)

題が残っており、研究の数が多いたことが逆に事態を混乱に導いて  
 いるように思える。その一つに律速段階の議論がある。二  
 重促進鉄一つを取り上げても窒素の吸着律速<sup>132,133,135)</sup>と水素化律速  
<sup>139,140)</sup>の報告があるし、他の触媒については更にはっきりしない  
 ようにみえる。<sup>141)</sup> 窒素の交換反応に水素の促進効果があること  
 は、交換反応と合成反応は同じ経路にあるのかという疑問も生  
 じてくる。又吸着窒素の反応に大きな不均一性のあることは<sup>142)</sup>  
 イメージを更に複雑にしている。しかしながら大切なことは  
 一つの研究で得られた結果をここで用いられた方法論ではどこ  
 まで言えるのかを正しく評価することによって混乱は除かれ、  
 統一した見解が得られるはずである。例えば化学量数法は実験  
 精度が高ければアミノア合成反応の場合必ず律速段階を決め  
 ることができる。そしてこれが決められた時と同じ条件で実験  
 を行う場合はこれを認めなければならない。又反応を途中から  
 見るために吸着窒素の水素化を行う場合は新たに問題となるこ  
 とも検討しなければ直接合成の機構と結びつかないことなど

139) K. Tamaru, Proc. 3rd. Intern. Cong. Cat. (North Holland, Amsterdam 1965) p.664  
 K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 971 (1964); 37, 1087 (1964)

140) M.I. Temkin, N.M. Morozov and E.N. Shapatina, Kinet. i. Katal 4, 565 (1963)

141) M.R. Hill, C. Kemball and M.W. Roberts, Trans. Farad. Soc., 63, 3570 (1967)

142) 竹沢暢恒, 触媒 8, 17 (1966)

ある。

本研究はこれらのことを注意しながら、この反応の進行している姿を水素や窒素の同位体を用い、動力学的手法によって可能なかぎり追求しようと試みたものである。そのためにできるだけ物理化学理論の適応できるような実験条件を選んで行った。研究した触媒はアンモニア合成の触媒になる典型的な金属で促進剤の入らないものであり、窒素との親和力の大きさの違うモリブデン、鉄、ルテニウムを選んだ。各々の触媒作用を詳しく調べることにより、アンモニア合成反応の機構の一般的姿が少しでもはつきりし、又それと共に逆同位体効果の原因が明らかになるものと信じてこの研究は続けられて来た。

## 第 2 章

# 鉄触媒上でのアンモニア合成反応と その同位体効果

### 2-1 緒言

促進剤の入った鉄触媒は活性が大きくかつ安定で安価なためずっと工業的に用いられて来た。従ってこの触媒による研究は多く、かつ最も詳しく調べられているものである。

尾崎、Taylor, Boudart<sup>201)</sup>は  $Al_2O_3$  及び  $K_2O$  を含む二重促進鉄を触媒としてこの反応を研究し、この触媒では重水素の方が軽水素よりも速く反応するという逆同位体効果を見出した。彼等は Kinetics とこの同位体効果の検討から、この反応の速度式は窒素の解離吸着を律速段階とした Langmuir 型の速度式で表わされること、この反応の主吸着種は  $NH$  であり、これは水素と生成アンモニアと平衡にあり、この平衡定数の違いによって大きな逆同位体効果があられることを結論した。

201) A. Ozaki, H.S. Taylor and M. Boudart, Proc. Roy. Soc. A, 258, 47 (1960)

二重促進鉄や一重促進鉄で窒素の解離吸着が律速段階であること。<sup>132, 133)</sup> や今まで Temkin の式で表現されていた速度式より Langmuir 型速度式の方が適当であることは次第に明らかになってきた。<sup>136~138)</sup> しかし促進剤のない鉄触媒については研究は少く、同位体効果を用いた尾崎等の結論<sup>201)</sup> はまだためされていない。この場合も同じような速度式で表わすことができるか、又同位体効果はどのようにあらわれるかということに興味を持たれる。促進剤のない鉄触媒の研究が少ないのは活性が安定でないことも原因の一つになっているように思える。

この章では純鉄を用いてこの反応を注意深く調べることにより、尾崎等が二重促進鉄で行ったと同様の方法を Kinetics と同位体効果の研究を行った結果をまとめた。更にこれと比較するため一重促進鉄についても実験を行い、この章に加えた。この章の研究では特に水素と重水素が共存した場合の効果についても検討を加え、又促進剤の役割についても考察を行った。

## 2-2 実験

鉄触媒は硝酸オキシ鉄(特級)をアンモニア水溶液で沈澱させ、水洗し、射出成型したものを  $200^{\circ}\text{C}$  で乾燥、 $525^{\circ}\text{C}$  で焼成した酸化オキシ鉄を原料とした。還元前の重量は  $10.4\text{ g}$  であ

リこれを精製水素を液体窒素温度のトラップを通して循環させ  
400℃で還元した。150時間の還元で水素圧の減少はみられな  
くなったが更に50時間余計に還元を続けた。

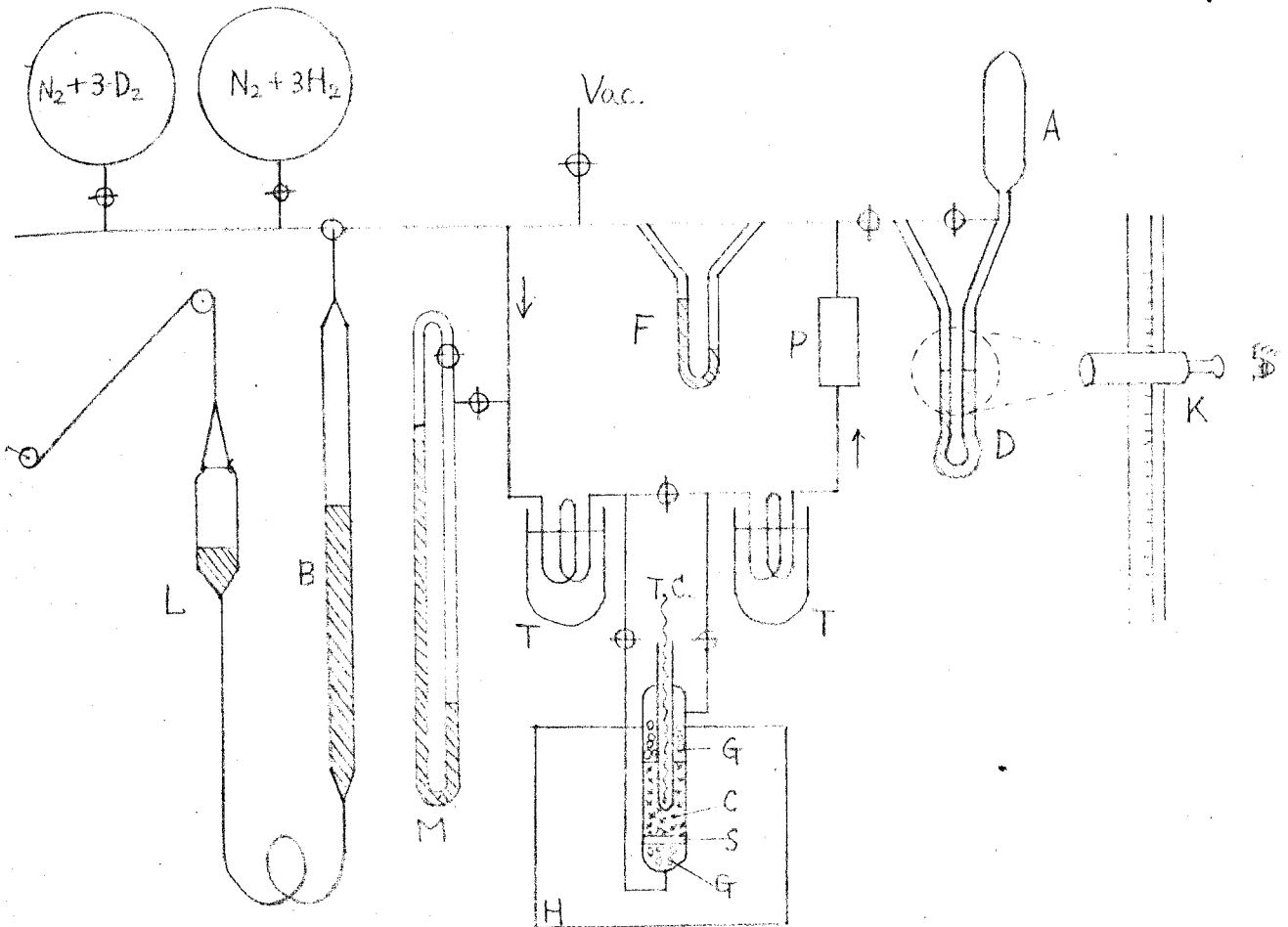
合成の原料ガスは3回以上蒸留精製した $\text{NH}_3$ 又は $\text{ND}_3$   
をルテニウム触媒(430℃)を通して分解した $\text{N}_2:\text{H}_2=1:3$   
のものである。 $\text{ND}_3$ は $\text{Mg}$ を650℃で窒素処理して作った  
 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ に重水を室温で作用させて作った。こうしてできた原  
料水素ガス中の重水素原子濃度は95%であった。

実験装置は図201に示す如き封鎖系循環流通型反応装置  
であり、定容下の微小の圧変化をカセットメーターで測定した。  
反応速度の大きい場合はカセットメーターで圧が一定なのを調べ  
ながら、体積変化をガスビュレットで読んだ。室温による圧力  
変化は適当な大きさのタンクAによりほぼ完全に補償されるこ  
とがわかった。生成アンモニアを捕集するための液体窒素トラッ  
プは完全を期すために4段にしてある。

循環流量はオリフイスメーターで測定した。減圧下での流  
量の検定は真空系にソーポフィルムメーターを組み込み、適当  
な工夫をして反応気体( $\text{N}_2+3\text{H}_2$ 及び $\text{N}_2+3\text{D}_2$ )の流量を調、  
水蒸気圧の補正をしたものである。その結果を図202-(A),(B)  
に示す。

図 201

## 反応速度測定装置



L, 水銀ポンプ

B, ガスビュレット

M, 圧力計

T, 液体窒素トラップ

F, 流量計

P, ポンプ

T.C. 熱電対

G, ガラス玉

C, 触媒  $Fe_2O_3$  10g 以上  
常 2.5cc

S, ガラスフィルター

H, アルミウム電気炉

D, 圧差計

A, 温度補正タンク

K, カセトメーター

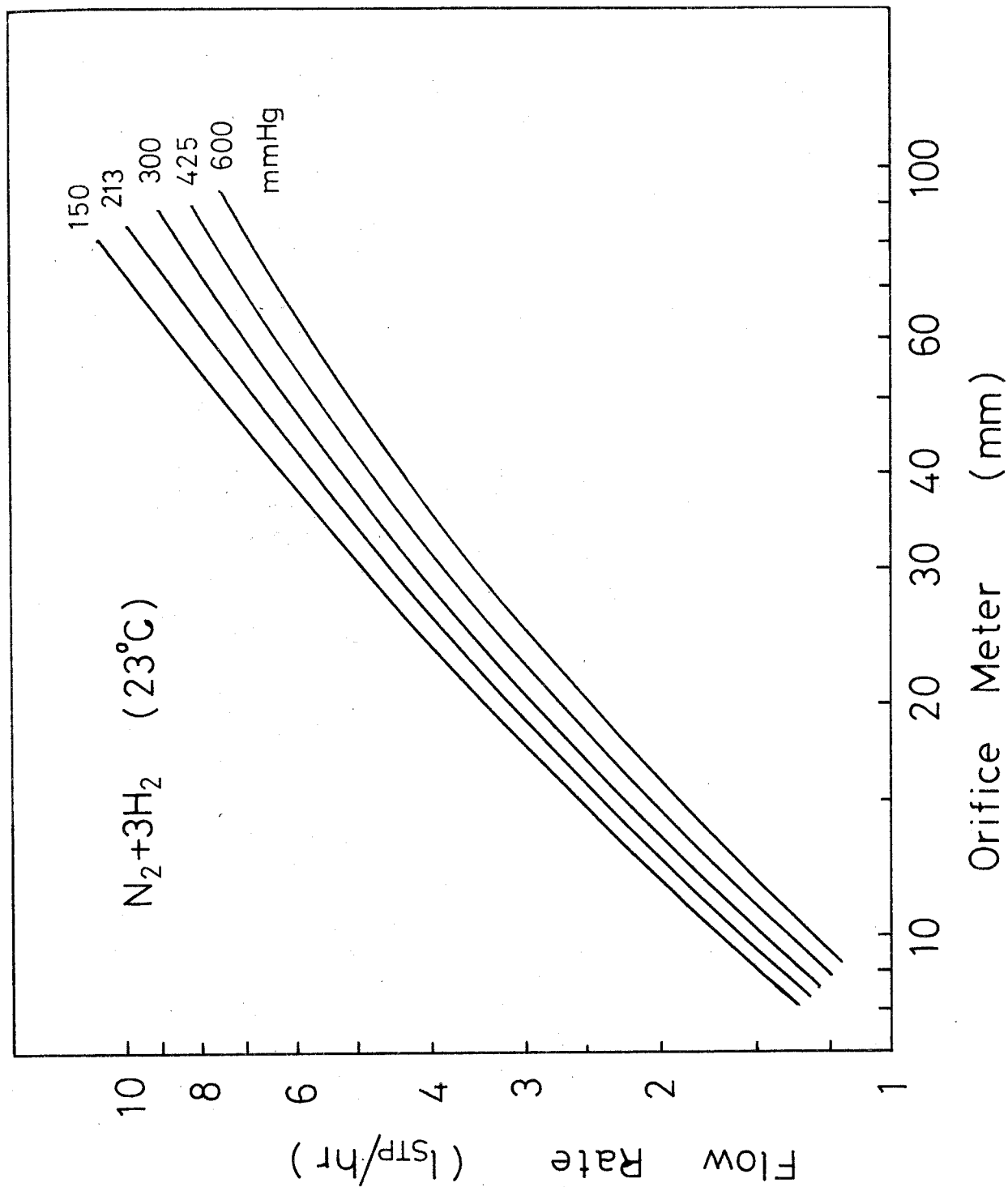
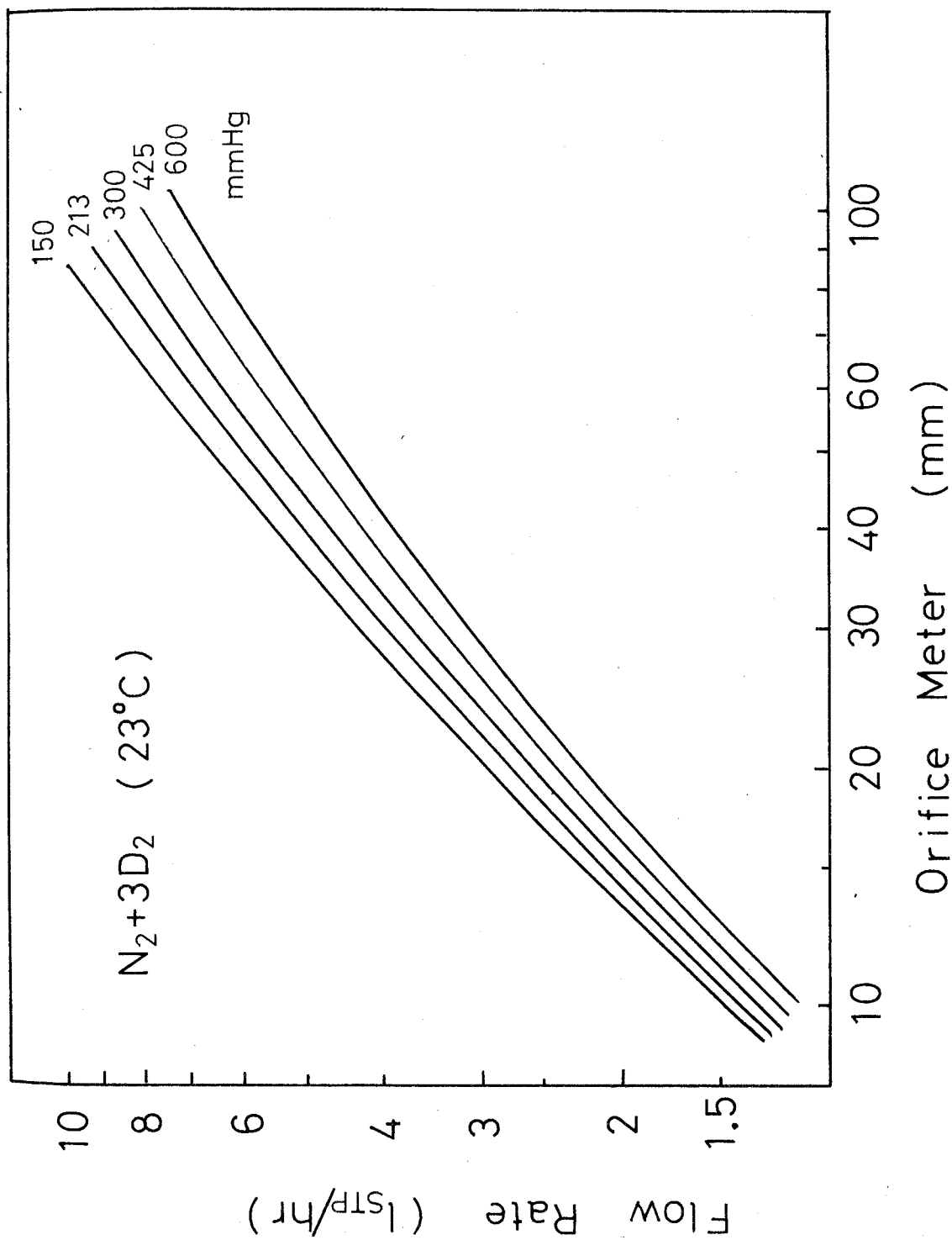


図 202-(A) オリフィスマーターによる循環流量検量線



202-(B) オリフスメーターによる循環流量検量線

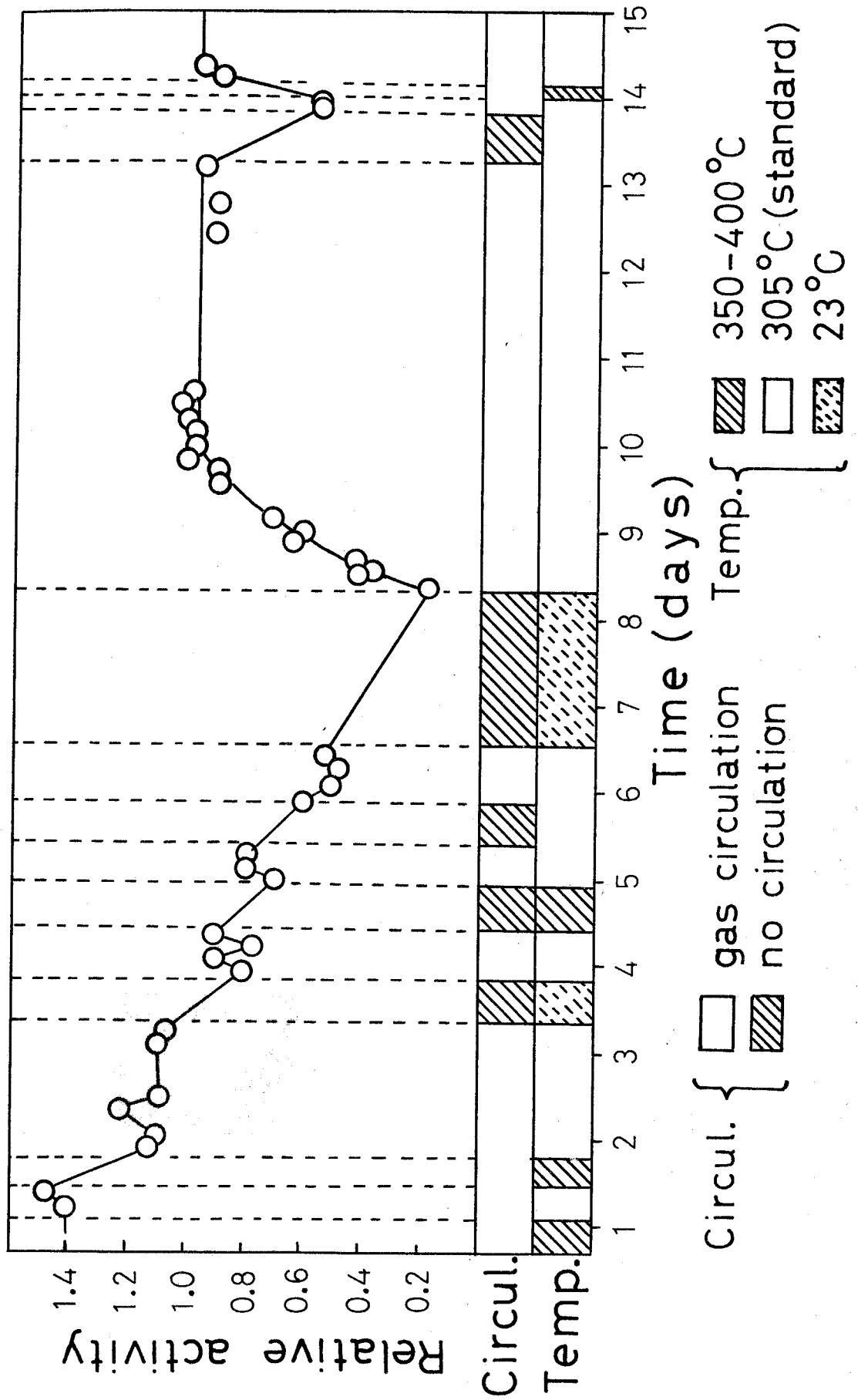
反応管はアルミニウムブロックでできた電気炉中に保たれ、反応温度は  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の範囲でコントローラーにより一定に保たれた。

この触媒は活性が安定でなく、再現性のあるデータを得るために二重促進鉄の場合より多くの努力が払われた。図 20~~年~~3 に種々の処理をした後の一定流量 ( $1.22 \text{ l/hr}$ )、一定温度 ( $305^{\circ}\text{C}$ ) での活性の変化を示す。この結果数時間循環を止めたり、反応管を一晩空温に下げたりしたすぐ後には活性が下がり、回復するまでは長時間要することがわかる。活性が最も下がった後には回復に一日以上の反応時間が必要であった。この図にはないが液体窒素トラップを外した後にも活性が下がることがわかった。一度温度を上げて反応させると活性の回復は早いようである。従って反応速度測定は装置を昼夜運転し、液体窒素を絶やすことなしにして行われた。一定の活性になった後には流量や圧力の変化に対してすみやかに一定の反応速度に変化することがわかった。再現性のチェックは軽水素系についても重水素系についても何度も行った。

図 203

各種処理後の活性変化

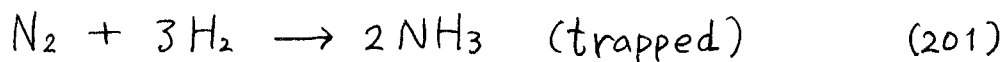
活性は (流量 1.22 l/hr, 温度 305°C) で測定され. 相対活性 1.0 は 2.5 mlstp NH<sub>3</sub>/hr に当る.  
 (全圧 245 Torr) Circul. Temp. は前処理条件を示す.



## 2-3 実験結果

反応速度測定はすべて  $305^{\circ}\text{C}$  で行われた。その結果反応速度は循環流量の大きい程大きく、又重水素系の方が速く反応することがわかった。

生成したアンモニアは必ずトラップされる。このため次の合成の式からわかるように、アンモニア生成速度は観測される体積減少速度  $V$  ( $\text{lstp/hr}$ ) の  $1/2$  となる。原料ガスの循環速



度が  $g$  ( $\text{lstp/hr}$ ) のときには触媒層出口でのアンモニア濃度  $y_0$  は  $y_0 = \frac{V}{2g}$  として求められる。実験結果は出口アンモニア濃度  $y_0$  の対数を縦軸に、流量の逆数  $1/g$  の対数を横軸にしたグラフで全を示す。図205は重水素系と軽水素系の流量及び圧力依存性を比較して示したものである。

軽水素と重水素とを別々に用いた場合に反応速度は大きく違うが、両者の混合ガスをを用いて合成を行った場合、軽水素と重水素の濃度はどのように変化するか調べてみた。400 ml の反応系体積中で初期全体  $560 \text{ mmHg}$ 、初期組成  $\text{H}_2$  30%、 $\text{D}_2$  45%、 $\text{N}_2$  25% の原料ガスを  $305^{\circ}\text{C}$  で反応させ、生成アンモニアをトラップし続けた。その結果は図204に示すように

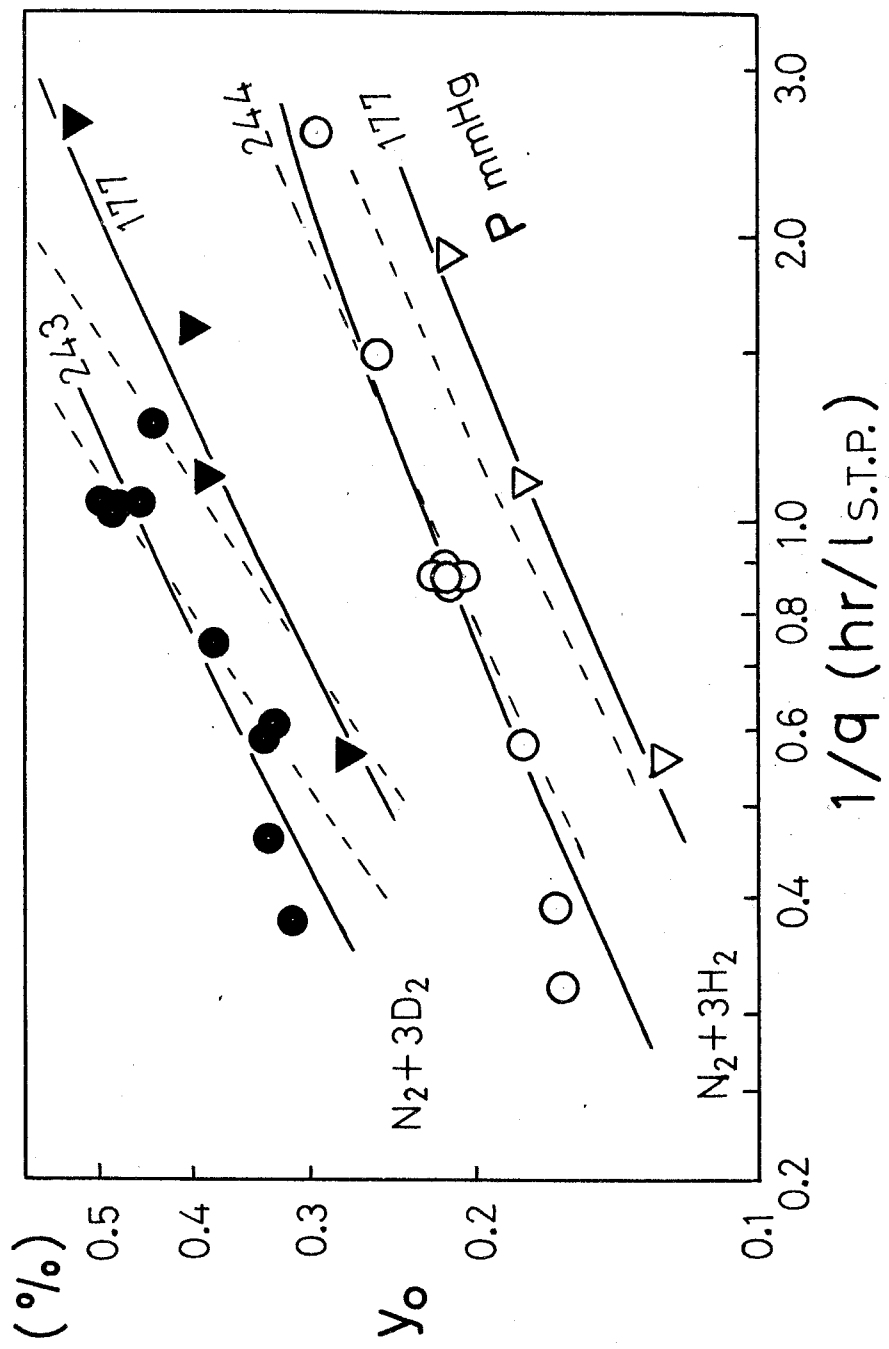


図 205. 305°C の重水素系及び軽水素系の実験結果  
 各点は出口  $NH_3$  濃度  $y_0$ , 流量  $q$ , 全圧  $P$  の関係を示す  
 実線は表 201 の定数を持った式 213, 点線は式 211 を示す。

50 時間後には初期原料ガスの 83% が反応したが D 原子濃度は 60% から 49% に変化したにすぎなかった。速度の大きな同位体効果に較べて小さな D 濃度の減少は水素とアンモニアの交換反応による同位体平衡化のためであろう。同位体平衡に於て D は水素よりアンモニア側に片寄るためである。反応速度測定に要する時間に対してこの H-D 濃度変化は無視できる程小さいことがわかった。そこで一定の H-D 濃度混合比の原料ガスによる反応速度測定を行うことができた。この実験は 305°C、全圧 245 mmHg で行われ、図 206 にその結果の一部を示す。

同時に作った酸化オキシ鉄のうち一部は処理条件を変えて実験した。還元前の重量 3.75 g を 400°C、200 時間循環水素で還元し、一度反応に用いた後再度 450°C で 15 時間還元したものである。450°C で処理した結果センターリングを起こして、活性はおよそ半分に低下したが、幾分か安定な活性を示すことがわかった。この触媒による軽水素系での流量と圧力依存性を 305°C で調べ、その結果を 図 207 に示す。

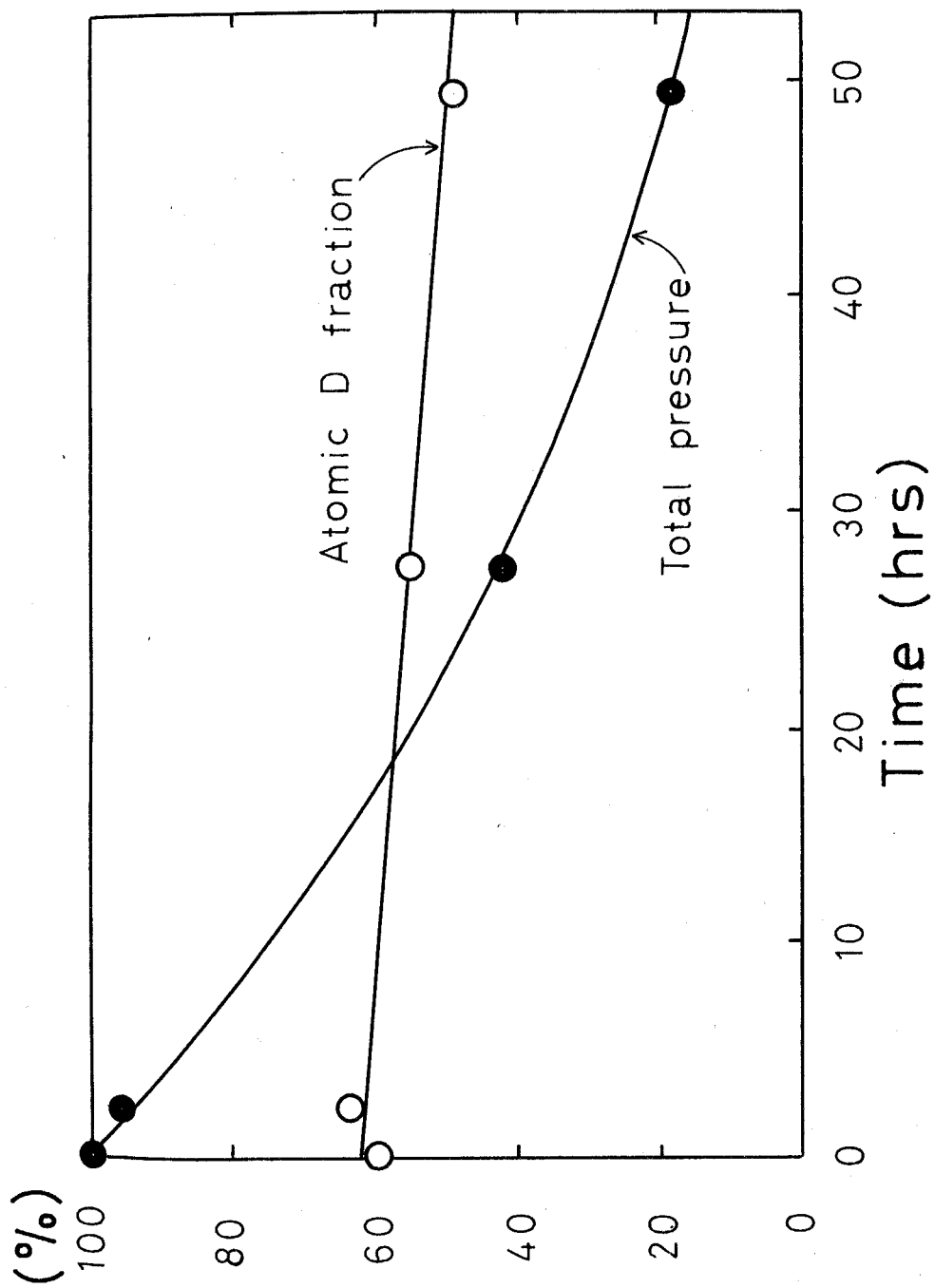
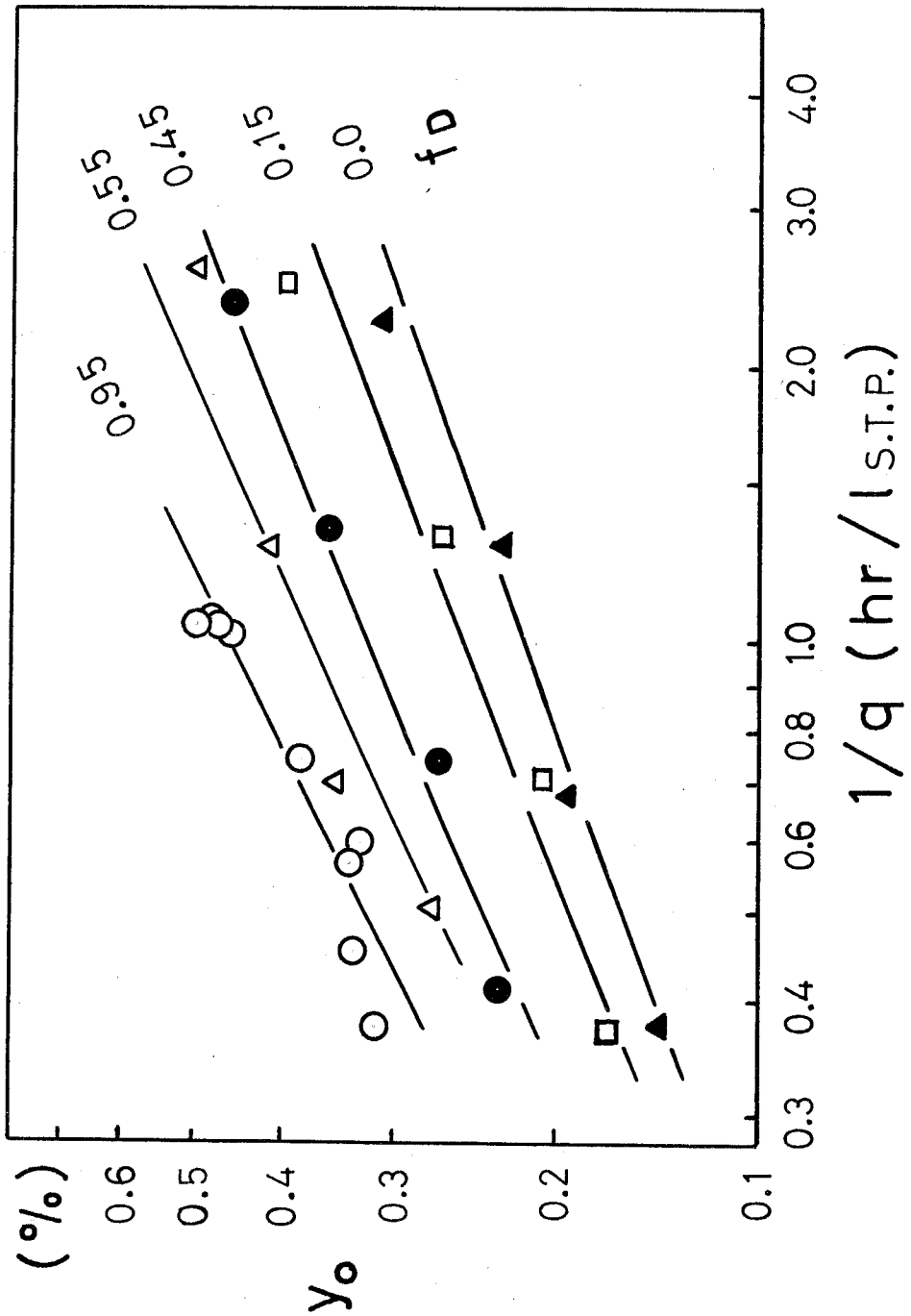


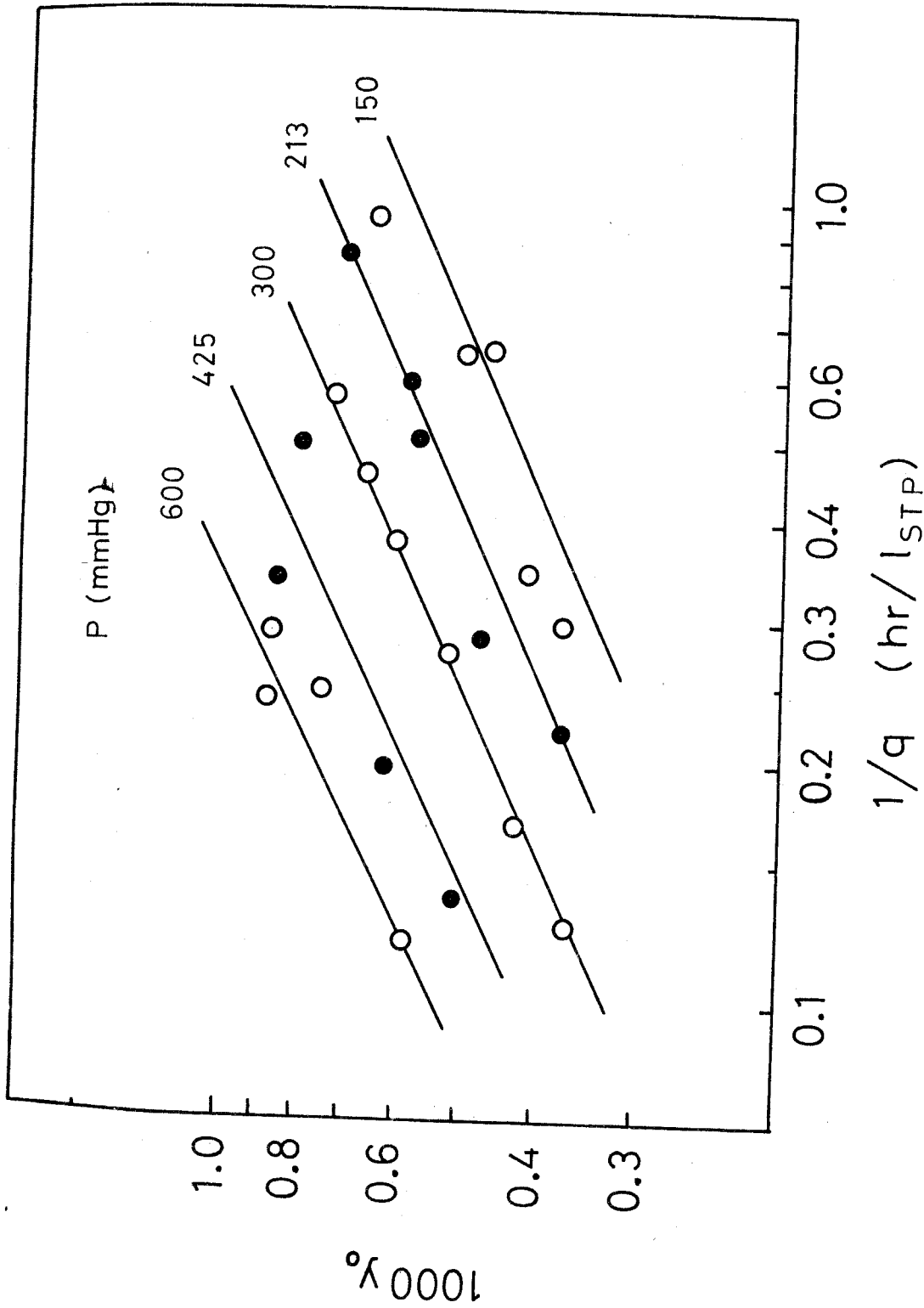
図204. H-D混合ガスによる反応のD原子分率変化 (305°C)  
 反応系体積 400 ml, 初期全圧 560 Torr 初期組成 N<sub>2</sub> 25%, H<sub>2</sub> 30%, D<sub>2</sub> 45%

図 206. H-D混合ガスによる合成速度測定結果

総全圧 245 Torr 305°C D原子分率  $f_D$ , 流量  $q$  のときの出口  $\text{NH}_3$  濃度  $y_0$ .

実線は表 202 の定数を持った式 213 を示す.

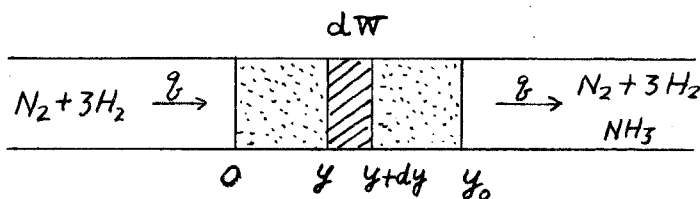




四 207. 触媒量 3.75g, 450°C シンタリングした非促進鉄による速度測定結果  
 全圧 P, 流量 q のときの出口アモニア濃度 Y の関係 (305°C) 原料ガス  $N_2 + 3H_2$   
 実線は表 203 の定数を持った式 (2.13) を示す.

## 2-4 動力学的解析

この反応の速度は次のような流通法の取扱いをすることによって解析される。



今触媒量を  $W$  (g), 触媒中のアンモニア濃度を  $y$ , 出口でのそれを  $y_0$ , 体積流量を  $g$  (lstp/hr), 反応速度を  $r$  (lstpNH<sub>3</sub>/hr/g-cat) とすると物質収支から

$$r dW = g dy \quad (202)$$

$W$ ,  $y$  について積分すると

$$\frac{W}{g} = \int_0^{y_0} \frac{dy}{r} \quad (203)$$

$1/g$  を  $y_0$  で微分すると,  $r_0$  を NH<sub>3</sub> 濃度  $y_0$  のときの速度として

$$W \frac{d(1/g)}{dy_0} = \frac{1}{r_0} \quad (204)$$

$$\therefore r_0 = \frac{1}{W} \frac{dy_0}{d(1/g)} \quad (205)$$

となり, 触媒層出口での NH<sub>3</sub> 濃度と流量の関係から単位触媒量当りの反応速度が求まる。

まず 図 205, 206, 207 から  $\log y_0$  と  $\log(1/q)$  とが直線に近い関係にあることがわかる。この関係を次のように表わせば

$$n \log y_0 = \log C - \log q \quad (206)$$

反応速度  $r_0$  は次のようになる。

$$r_0 = \frac{1}{W} \cdot \frac{C}{n} y_0^{(1-n)} \quad (207)$$

図 205 については  $n = 2.70$ 、 $C$  の全圧依存性 2.35 次、又図 207 については  $n = 2.21$ 、 $C$  の全圧依存性 1.63 次 となり、みかけの反応速度を表わすことができる。しかしこれは一定の範囲内の条件でのみ当てはまる実験式であり、反応機構に関係した理論式を次に検討しなければならない。

次に窒素の解離吸着を律速段階とした 3 つの式について逆反応も考慮に入れて検討してみる。

(a) Temkin の式

$$R_1 = \frac{dy_0}{d(1/q)} = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \quad (208)$$

この式の積分型は

$$k = q P^{1+\alpha} \int_0^x \frac{x^{2\alpha}}{1-x^2} dx \quad (209)$$

ここで  $k = k_1^{0.5-\alpha} k_2^{0.5+\alpha} (1/4)^{0.5-\alpha} (3/4)^{-1.5}$  である。

(b) 主吸着種を NH とした Langmuir 型の式

$$R_2 = \frac{dy}{d(1/q)} = \frac{k_1 P_{N_2} - k_2 K_1^2 P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^2}{(1 + K_1 P_{NH_3} / P_{H_2})^2} \quad (210)$$

この式の積分型は

$$k = q \frac{y_e}{P} \left[ -A_1^2 y_e^2 x - \frac{1}{2} (1 + A_1 y_e)^2 \ln(1-x) + \frac{1}{2} (1 - A_1 y_e)^2 \ln(1+x) \right] \quad (211)$$

ここで  $A_1 = \frac{4}{3} K_1$ ,  $k = \frac{1}{4} k_1$  である。

(c) 主吸着種を N とした Langmuir 型の式

$$R_3 = \frac{dy}{d(1/q)} = \frac{k_1 P_{N_2} - k_2 K_2^2 P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3}{(1 + K_2 P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5})^2} \quad (212)$$

この式の積分型は

$$k = q \frac{y_e}{P} \left[ -A_2^2 y_e^2 \frac{x}{P} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{A_2 y_e}{\sqrt{P}}\right)^2 \ln(1-x) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{A_2 y_e}{\sqrt{P}}\right)^2 \ln(1+x) \right] \quad (213)$$

ここで  $A_2 = \left(\frac{4}{3}\right)^{1.5} K_2$ ,  $k = \frac{1}{4} k_1$  である。又上の3つの式に

ついて共通の符号は次の通りである。P (全圧, atm),  $P_{H_2} = \frac{3}{4} P$ ,

$P_{N_2} = \frac{1}{4} P$ ,  $y_0 = \frac{P_{NH_3}}{P}$ ,  $y_e = \frac{P_{NH_3 \cdot e}}{P}$ ,  $x = \frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3 \cdot e}}$ , e は平衡で

の値を示す。

図 205 に示した結果に合うような速度式を上の3つの中から電子計算機 (FACOM 222) を用いて次のようにして選んだ。<sup>202)</sup>

202) この計算に用いたプログラムの一部を付録に示しておく。

まず  $\alpha_1$ ,  $A_1$  又は  $A_2$  を一つ仮定し、データ  $x$ ,  $P$  及び  $g$  と共に積分型の式 209, 211, 213 に代入して  $k$  の値を求める。

ここで  $(x, P, g)$  の  $N$  組のデータに対し、 $N$  個の  $k$  が得られ、その平均値を  $k_{av}$  とする。このとき標準偏差  $S$  が次のようにして求まる。

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum \left( \frac{k - k_{av}}{k_{av}} \right)^2 \quad (214)$$

このようにして多くの  $\alpha$  (又は  $A_1, A_2$ ) をテストして  $S$  の最も小さくなる時の  $\alpha$ ,  $k_{av}$  が選ばれる。この最適定数が各積分型の式について求められ、それを表 201 に示す。

この結果から同位体の種類に関係なく式 213 による  $S$  が最も小さくなることがわかる。  $k$  は窒素の吸着速度定数であるからこの値は軽水素系と重水素系で同じでなければならない。

この点から見ても式 213 が最も良いことがわかる。  $k$  の値が同じになるように重水素系の  $A$  と  $S$  を計算し直して表 201 に星印をつけて示した。  $k$  を揃えた場合の  $k$  と  $A$  を用いて  $g$  と  $1/g$  の関係を式 211, 213 から計算し、式 211 については点線、式 213 については実線をもって図 205 中に示す。式 213 の方が良く合うことがわかる。

ここで得られた  $k = 0.0722$  の値を持った式 213 は更

表 201

三つの速度式 209, 211, 213 に適合する定数とその時の  
 $k$  の標準偏差 — 図 205 のデータから (305°C)

速度式	反応系	$\alpha$ または $A$	$k$	$S$ (%)
209	H	$\alpha = 0.67$	0.00554	21.1
	D	0.69	0.00088	21.6
211	H	$A_1 = 840$	0.0282	15.8
	D	600	0.0818	18.0
	D*	164*	0.0282	22.4*
213	H	$A_2 = 1000$	0.0722	10.4
	D	370	0.0952	14.3
	D*	293*	0.0722	14.5*

星印はH系と同じ $k$ を持ったD系の値を示す。

表 202

混  
 H-D混合ガスの結果を式 213 で表わした場合の定数と  
 その時の標準偏差 ( $k = 0.0722$  を仮定) — 図 206 のデータから  
 (305°C)

$f_D$	$A_2$	$S$ (%)
0.950	290	16.8
0.884	320	34.3
0.836	350	10.4
0.585	330	11.3
0.551	410	19.4
0.446	540	11.1
0.331	590	24.1
0.149	770	21.3
0.077	820	12.8
0.0	1000	10.8

に  $H_2-D_2$  混合ガスの実験結果に適用することができる。この  
 値を持つ時の  $A_2$  の値を各  $H-D$  濃度のデータについて計  
 算し、それを表202に示す。この定数を持った式213の速  
 度式から  $\eta$  と  $1/\eta$  の関係を再び求めた。この結果を図206  
 の実線で示す。この実線は実験値によく合っていることがわか  
 る。表202の  $H-D$  混合物での  $A_2$  の値を  $A_{2m}$  とし、純軽水素  
 系の  $A_2$  を  $A_{2H}$  とした時、その比  $A_{2m}/A_{2H}$  を縦軸に、重水素  
 原子分率  $f_D$  を横軸にしてプロットしたものを図208に示す。  
 $A_{2m}/A_{2H}$  は  $f_D$  に対する直線的な加成性から規則的にはずれ  
 ているのがわかる。

こゝで行ったと同じ整理を、ミンタリングした触媒による  
 結果(図207)にも試みた。その結果得られた各速度式の最適  
 定数と標準偏差  $S$  の値を表203に示す。この表から式213  
 が最も適当な速度式であることがわかる。又こゝで得られた  
 式213の最適定数を用いてこの式の  $\eta$  と  $1/\eta$  の関係が計算さ  
 れ、それを図207中の実線で示す。これ等の解析から、この  
 場合も式213で実験結果をよく説明できることがわかる。

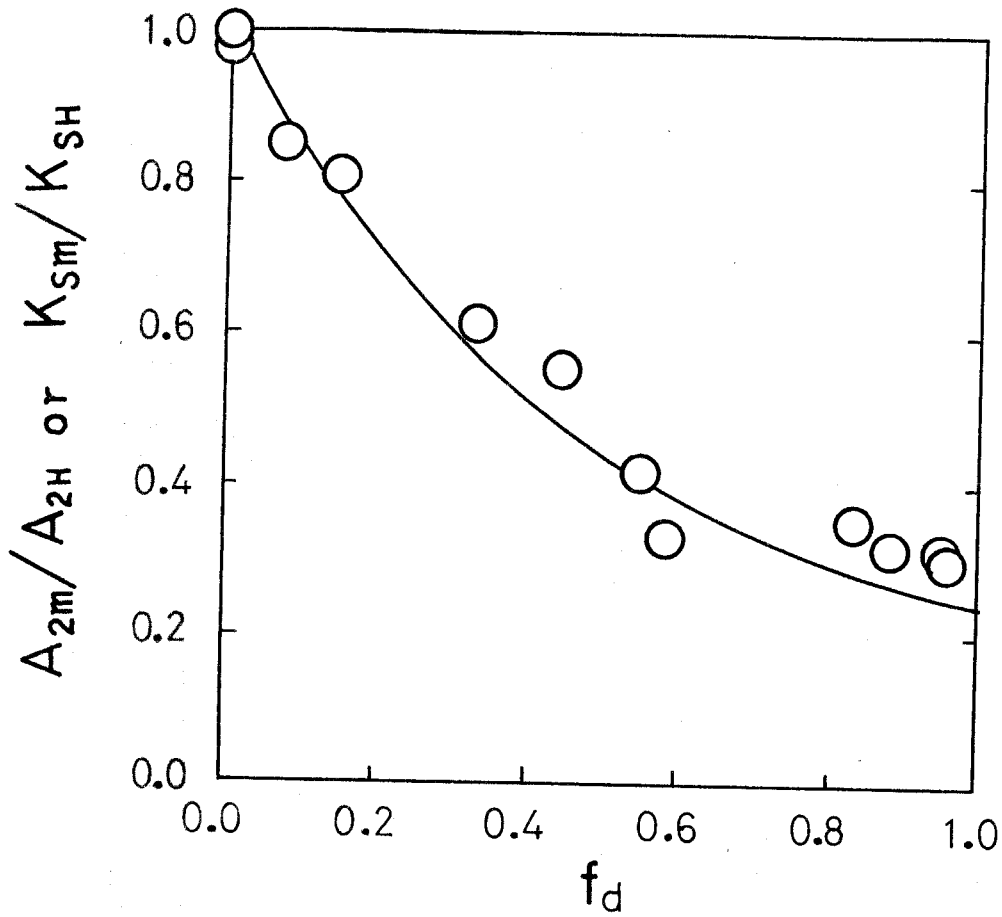


図 208 平衡定数の同位体効果

丸印は表 202 から得られた  $A_{2m}/A_{2H}$  (実験値)

曲線は平衡計算から求めた  $\text{NH}_3$  分解反応平衡定数の比  $K_{Sm}/K_{SH}$  (理論値)

表 203

ミンタリングした非促進鉄でのデータ (図 207) を三つの速度式 209, 211, 213 で整理した場合の定数と  $k$  の標準偏差 — 305°C 軽水素系の結果

速度式	反応系	$\alpha$ 又は $A$	$k$	$S$ (%)
209	H	$\alpha = 0.76$	0.000381	43.4
211	H	$A_1 = 1520$	0.0102	20.8
213	H	$A_2 = 1770$	0.0169	15.8

表 204

$Al_2O_3$  2% の一重促進鉄によるデータ (図 209) を三つの速度式 209, 211, 213 で整理した場合の定数と  $k$  の標準偏差 ( $S$ ) — 305°C 軽水素系の結果

速度式	反応系	$\alpha$ 又は $A$	$k$	$S$ (%)
209	H	$\alpha = 0.81$	0.0106	35.5
211	H	$A_1 = 500$	0.0247	20.4
213	H	$A_2 = 440$	0.0324	13.4

## 2-5 討論

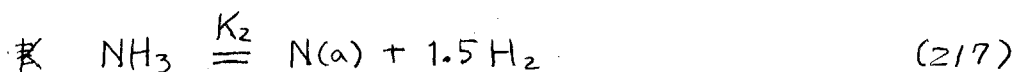
### 同位体効果

上で述べた解析の結果、本実験結果を説明するのに式213が最も適当であることがわかった。もしこの式が正しいならば、図208に示した種々の重水素濃度の実験から得られた  $A_{2m}$  の比は式213の仮定をもとにして説明されなければならない。

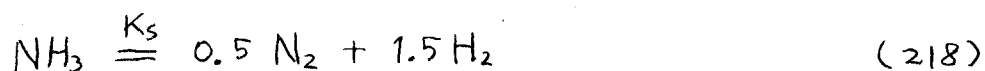
この式は主吸着種を  $N(\alpha)$  とした触媒表面への窒素の解離吸着が律速段階と考えたもので、次のようにして得られた。

$$R_3 = k_1 P_{N_2} (1 - \theta_N)^2 \quad (215)$$

$$\theta_N = \frac{K_2 P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5}}{1 + K_2 P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5}} \quad (216)$$



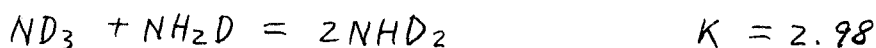
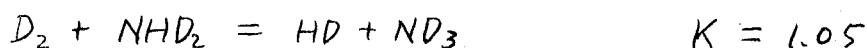
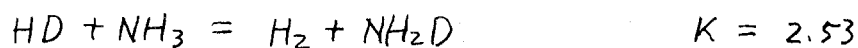
$K_2$  はアンモニアの解離吸着 (式217) の平衡定数として定義されるものである。この定数の純水素系での値、及び H-D 混合ガス系での値を夫々  $K_{2H}$ ,  $K_{2m}$  とすると、 $A_2 = \left(\frac{4}{3}\right)^{1.5} K_2$  であったから、 $A_2$  の相対比 ( $A_{2m}/A_{2H}$ ) は  $K_2$  の相対比 ( $K_{2m}/K_{2H}$ ) に等しい。窒素の解離は水素同位体に影響されないと考えられるので  $K_2$  の相対比 ( $K_{2m}/K_{2H}$ ) は次に示すアンモニア分解反応の平衡定数  $K_5$  の相対比 ( $K_{5m}/K_{5H}$ ) に等しい。



$K_s$  の軽水素系での値  $K_{SH}$  は知られており<sup>203)</sup> H-D 混合ガス系での値  $K_{sm}$  は次のようにして計算できる。まず  $K_{sm}$  は次のように表わされる。

$$K_{sm} = \frac{(\text{N}_2)_e^{0.5} [(\text{H}_2)_e + (\text{HD})_e + (\text{D}_2)_e]^{1.5}}{(\text{NH}_3)_e + (\text{NH}_2\text{D})_e + (\text{NHD}_2)_e + (\text{ND}_3)_e} \quad (219)$$

この式の中にある同位体分子の平衡濃度は D 原子分率  $f_D$  が与えられれば  $K_{SH}$  の値 (305°C で 16.7) と次に示す 305°C での同位体分子間の交換反応の平衡定数<sup>204)</sup> とから計算することができる。



このようにして  $K_{sm}$  の値が色々な  $f_D$  に対して計算される。この値を  $K_{SH}$  との相対比 ( $K_{sm}/K_{SH}$ ) にして図 208 の実線で示す。実験から得られた  $A_2$  の相対値 (OEP) は理論値 (実線) にかなり良く一致している。このことは式 213 の仮定の正~~誤~~当性を示



II 又は II' の段階が律速段階であると言える。動力学的解析から結論した主吸着種  $N(a)$  というのは律速段階を阻害する吸着種のうち主たるものと言うことである。

尾崎等<sup>201)</sup>による二重促進鉄での実験はこの実験と同様な条件 (300°C 付近) で行われた。一方 450°C あたりの高温で行なわれた実験では主吸着種が  $N(a)$  と推論されたものもある。<sup>207)</sup>

二重促進鉄上での主吸着種は温度に依存し、低温での  $NH(a)$  が高温で解離するものと考えられる。300°C 付近の温度で尾崎等の研究と本研究とで主吸着種が違ふことは触媒の違いによると考えられる。

同じように触媒の違いにより主吸着種の異なる例はエタンの水素化分解の場合にも見られる。Cimino, Boudart & Taylor<sup>208)</sup>はこの反応を研究し、非促進鉄上の主吸着種  $C_2H_2(a)$  は  $K_2O$  が添加された触媒では  $C_2H_4(a)$  に変ることと報告している。これ等の事実から鉄に  $K_2O$  を加えることは、触媒表面でのアンモニアやエタンの解離をさまたげる作用を有すると言える。これは電子供与性の  $K_2O$  が窒素と鉄金属の結合次数を下げる働きをしていると考えられる。アンモニア合成触媒の促進剤の役割の

206) Y. Morikawa and A. Ozaki, J. Catalysis (in press)

207) A. Nielsen, J. Kjaer and B. Hansen, J. Catalysis 3, 68 (1964)

208) A. Cimino, M. Boudart and H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 58, 796 (1954)

一つはこのようなことであらうと考えられる。

## 2-6 一重促進鉄による補足的実験

以上の結論を確かめるため  $K_2O$  の入っていない  $Al_2O_3$  だけを促進剤として有する一重促進鉄で実験を行った。

用いた触媒は東京工業試験所製の  $Al_2O_3$  2.0% を含む一重促進鉄で還元前の重量は 2.53g, 粒度 8~10 井のものである。還元は循環水素により  $400^\circ C$  で 192 時間行った。反応速度の測定、解析は非促進鉄の場合と全く同じである。

$305^\circ C$  での軽水素系による実験結果を図 209 に、又  $305^\circ C$  全圧 425 mmHg で H-D 濃度を変えて測定した結果を図 210 に示す。図 209 の結果を前と同様の方法で三つの速度式について適合性を検討した。その結果得られた最適定数と標準偏差を表 204 に示す。この場合も式 213 が最も良く合うことがわかる。こゝで得られた  $k=0.0324$ ,  $A_2=440$  を式 213 に代入して得た  $y_0$  と  $1/q$  の関係を図 209 中の実線で示す。

次に  $k=0.0324$  とした時 各種の H-D 濃度のデータを最も良く表わす  $A_2$  の値を求め、その軽水素系との比  $A_{2m}/A_{2H}$  を D 原子分率  $f_D$  に対してプロットしたものを図 211 に示す。

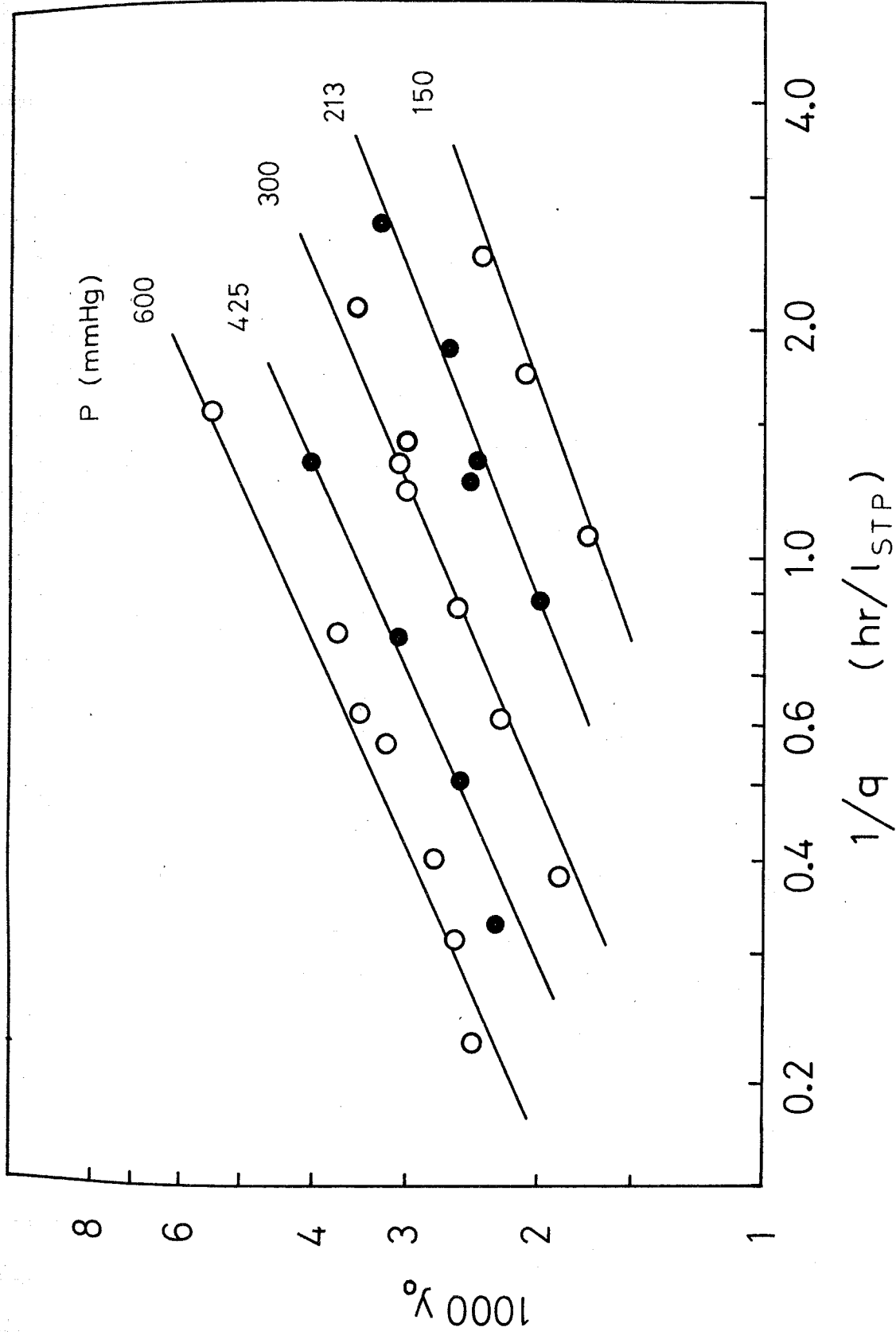


図209. 一重促進金鉄による反応速度測定結果 (30.5°C). 各線は全圧P, 流量qのときの出口アモニア濃度Yを示す. 実線は表204の定数を持つ式213を示す.

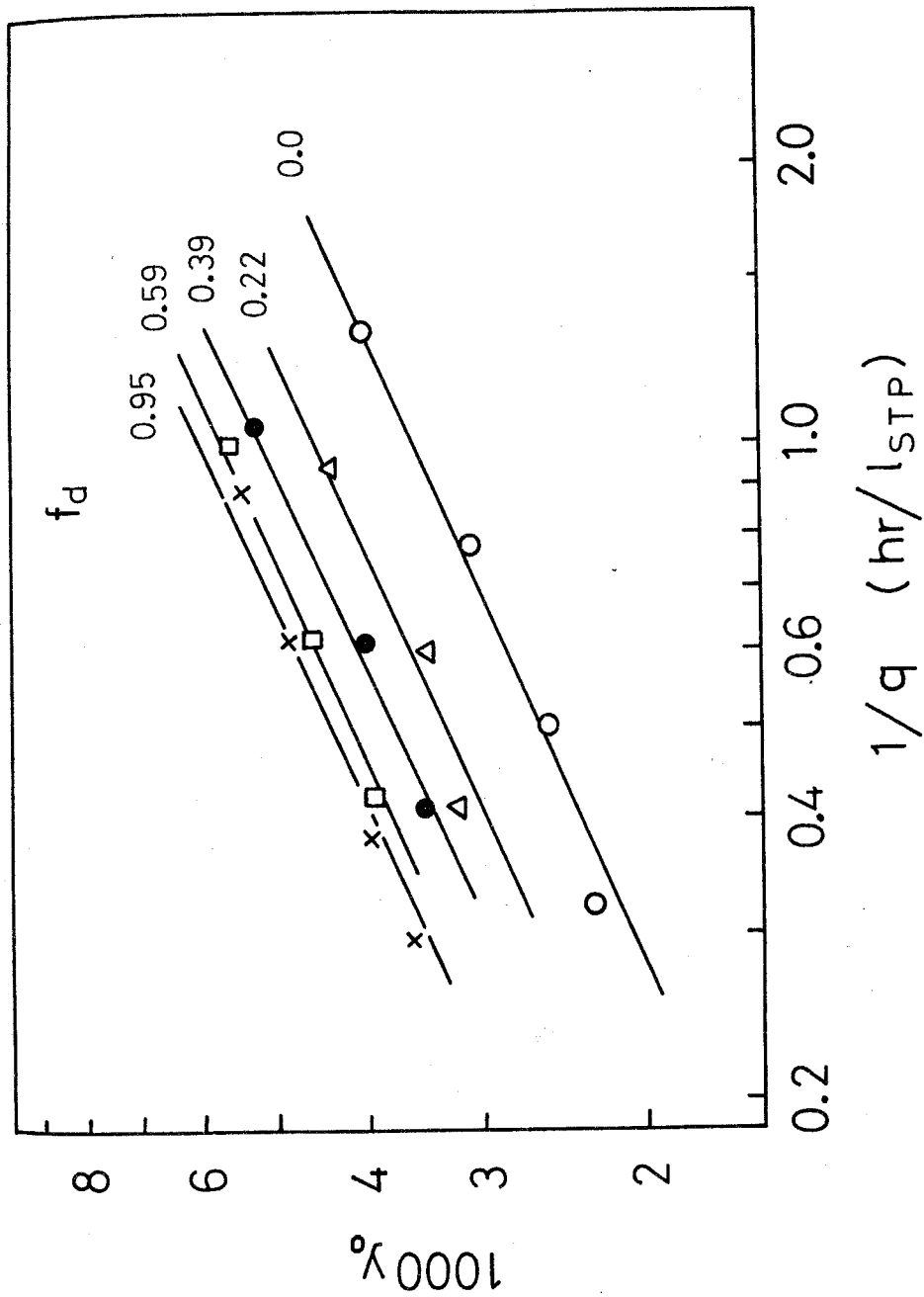


図 210. H-D混合ガスによる反応速度測定結果、全圧425 Torr 305°C.  
 D原子分率  $f_D$ , 流量比の比の出口  $NH_3$  濃度を  $y_0$  と示す。実線は最適定数  $E$   
 持った式 213 を示す。(一重促進型)

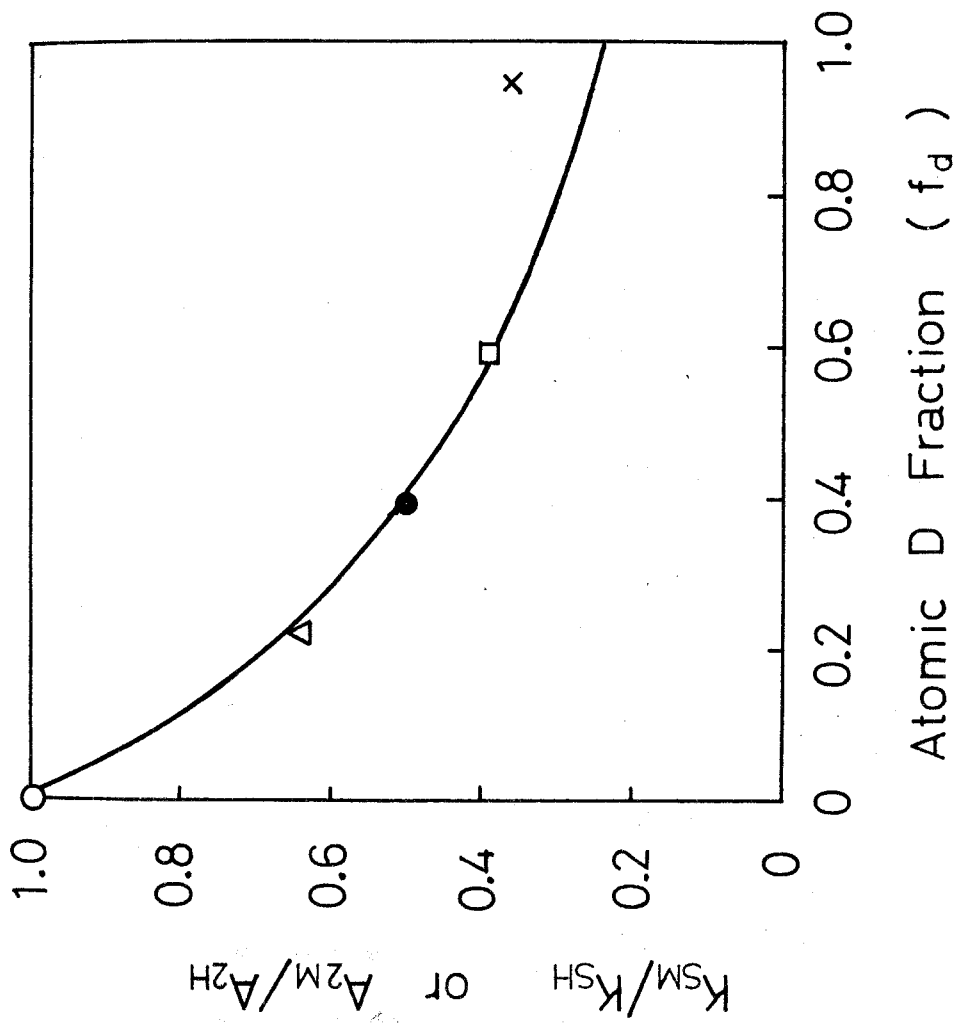


図 211. 一重促進因子による平衡定数の同位体効果。丸印は  
 図 210 の実験から得られた最適定数の比  $A_{2M}/A_{2H}$  (実験値) 曲線は  
 $NH_3$  分解反応の平衡定数同位体効果 (理論値)

又こうして求められた  $A_{2m}$  の値を式213 に代入して得た  $y_0$  と  $1/g$  の関係を図210 中の実線を示す。

一方同位体効果の考察のところで計算された  $A_{2m}/A_{2H}$  の理論値となるべき  $K_{Sm}/K_{SH}$  の値は図211 中に実線を示す。<sup>209)</sup>

これ等の結果は全て非促進鉄でなされた動力学的取扱いと全く同じように整理できることを示したことになる。従って非促進鉄について議論された反応機構はそのまゝ一重促進鉄についても当てはまることになる。一重促進鉄上でのアンモニア分解反応に於る化学量数の研究<sup>133)</sup> からこの触媒では窒素の解離が律速段階であることがわかっていいる。非促進鉄と一重促進鉄に於て窒素の解離吸着を仮定した速度式が成り立つことはこの事実と一致する。従って今まで述べてきた反応機構と同位体効果の説明は確かなものであると言える。

これ等の触媒に対して二重促進鉄で主吸着種が異なることは  $K_2O$  のためであることが確かめられた。一方大幡<sup>210)</sup> によるとこの反応の機構と深い関係にあると考えられるヒドラジンの水素化分解反応に於て、水素化物 ( $NH_3$ ) 対分解物 ( $N_2$ ) の選択性は

209) 図211 中の  $f_D = 0.95$  の値は理論値から大きくはずれている。これは図210 中での  $f_D = 0.95$  の  $y_0$  が予想される値より小さくなっているためである。この原因は何らかの実験操作の誤りによると考えられるが、再検討が必要と思われる。

210) 大幡知久 私信 (1968) 昭和43年度東工大卒業研究発表予定

非促進鉄と一重促進鉄ではほぼ同じであるが、二重促進鉄ではより大きくなる。これもおそらく促進剤として化学的な働きをするのは  $K_2O$  であることを示しているものと思われる。

一重促進鉄での実験は、非促進鉄に較べてずっと安定な活性で行われた。大幡<sup>210)</sup>によるとヒドラジンの水素化分解活性も促進鉄に較べて非促進鉄では不安定である。これは<sup>ら</sup>  $Al_2O_3$  が活性臭を安定に保つ構造的役割<sup>211)</sup> をしているためと考えられる。

---

211) 熱的安定性と耐被毒安定性が考えられるが恐らく後者特に酸素に対する安定性(酸化還元がしにくい)を増す役割と考えられる。

## 2-7 この章のまとめ

非促進鉄及び一重促進鉄を用い 305°C でアンモニア合成反応の動力学と同位体効果を検討した結果次のことがわかった。

これらの触媒上では水素及びアンモニアと平衡にある N ラジカルが主吸着種として存在し、その表面への窒素の解離吸着が律速段階となり、この反応が進行すること。これらの触媒によっても観測された大きな逆同位体効果がこの反応機構により説明できることを  $H_2$ ,  $D_2$  濃度を種々変えた実験によって示した。

非促進鉄に較べ一重促進鉄の方が安定な活性が得られることは、この触媒に含まれる促進剤 ( $Al_2O_3$ ) の役割が活性点を安定なものにする構造的な役割を持つこと、又これ等の触媒に対し一重促進鉄での主吸着種が NH ラジカルであることは、促進剤  $K_2O$  は化学的な役割 即ち中間体の水素解離を防ぐ役割を持つことがわかった。

## 第3章

### 窒化モリブデン上でのアンモニア合成の 反応機構

#### 3-1 緒言

多くの金属触媒上でのアンモニア合成反応の機構は窒素の解離吸着の過程が律速段階であると考えられており、鉄触媒については詳細な研究により確かめられている。<sup>301)</sup> 一方窒素との親和力の大きな金属上では窒素の解離吸着は容易であり、その後の過程が律速になる可能性があると言われている。<sup>302)</sup>

Hill, Kemball 及び Roberts<sup>303)</sup> (以下 H.K.R. と略す) は (a) 還元された  $\text{MoO}_2$  は容易に窒素を吸収して窒化物を作ること、(b) 窒素吸収の速度が窒化物の水素化速度より速いこと、(c) 及び窒素と水素によるアンモニア合成速度

301) K. Tanaka, O. Yamamoto and A. Matsuyama, "Proc. 3rd Intern. Congress on Catalysis," ed, by W.M.H. Sachtler et. al., North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1964), p.676.

K. Tanaka, J. Res. Institute of Catalysis, Hokkaido Univ., 13, 119 (1965) and 14, 153 (1966)

が窒化物の水素化の初期速度と同じになることから、この触媒上では窒素の化学吸着が律速ではなく、水素化の段階が律速になると報告している。

これが正しいとすれば、前章の鉄触媒の場合に見られた逆同位体効果と異り、正常の重水素同位体効果が観測される可能性がある。このように鉄触媒の場合と反応機構が全く異なる場合に、同位体効果がどのように現われるかを調べることにより、反応機構と同位体効果の問題に新しい側面を切り開くことができると考えて実験をはじめた。

あらかじめ触媒の還元や窒化物生成の様子を H.K.R. の結果と比較研究してから、 $^{15}\text{N}$  をトレーサーとして反応の律速段階の検討を行い、あわせて同位体効果と動力学的研究を行った。

---

302) W. G. Frankenburg, "Catalysis" Vol III, ed, by P. H. Emmett, Reinhold, N.Y. (1955), p. 190.

303) M. R. Hill, C. Kemball and M. W. Roberts, Trans. Faraday Soc., 63, 3570 (1967).

## 3-2 実験

前章のものと同様な、真空系に継った封鎖系循環型反応装置により、触媒の還元、窒化物の生成、その水素化、アンモニア合成等々の速度を水銀ガスビュレット、圧力計等で測定した。表面積の測定も行うことができ、生成アンモニアの一部はサンプリングのために取り出せるよう工夫してある。反応管はパイプックスで出来ている。水素、窒素及びアンモニアの同位体濃度の変化は、サンプリングしたものをマスフィルター型質量分析計<sup>304)</sup>で分析して調べた。

還元に使った水素は白金アスベスト(350°C)とドライアイストラップ(-78°C)を通して精製し、窒化物生成及び表面積測定に使った窒素はけいそう土付還元銅(200°C)とドライアイストラップを通して精製し、アンモニア合成反応に使った原料ガスは蒸留精製したNH<sub>3</sub>又はND<sub>3</sub>をルテニウム触媒(430°C)で分解して作ったN<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3のものである。ND<sub>3</sub>を分解したガスのD原子濃度は95%であった。<sup>15</sup>Nを含む窒素は理化学研究所から得た<sup>15</sup>N-70%を含む硫酸アンモニウムを水酸化カルシウム溶液中でアンモニアに分解させ、酸化銅で酸化したものであり、これを反応の直前に<sup>28</sup>N<sub>2</sub>と混ぜて用いた。

触媒として用いた三酸化モリブデン(純度 99%) は和光純薬製のものであり、粉末状のものを圧縮成型してペレットにしたもの 5.09 g を用いた。

### 3-3 結果

#### 酸化モリブデンの還元及び窒化物生成

$\text{MoO}_3$  の還元の様子<sup>303, 305, 306)</sup> や金属モリブデンと窒素との反応性<sup>303, 307)</sup> は研究者によって著しく異り、試料の処理の仕方の違いによってガスとの反応性が大きく異なることが予想される。そのために——この実験の目的はアンモニア生成の反応機構の研究であるが——触媒の処理の仕方、及び反応性について詳しく調べる必要がある。

$\text{MoO}_3$  (5.09 g) を  $492^\circ\text{C}$  で循環速度約 150 ml/min の水系で還元し、生成する水を  $-78^\circ\text{C}$  でトラップした。  $400^\circ\text{C}$

304) 用いたマスキフィルターは三菱電機製品、MF-1 である。これにより  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  を分析した例ははじめてであるので、その分析特性を付録に示す。

305) L. Kihlberg, Acta Chem. Scand., 13, 954 (1959)

306) von Destinon-Forstmann, Can. Metallurgical Quart., 4, 1 (1965)

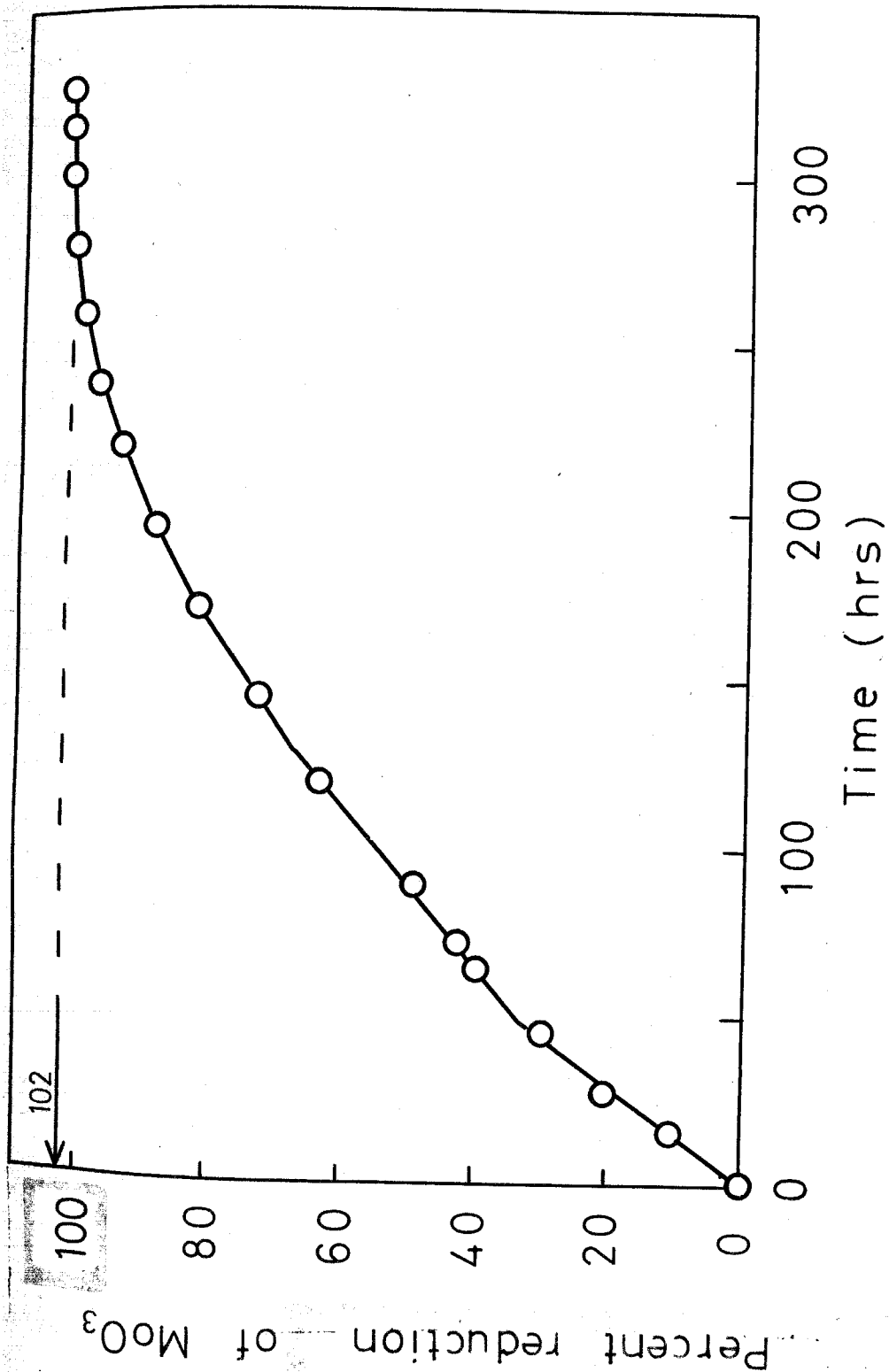


図301. MoO<sub>3</sub>還元の時間変化 (MoO<sub>3</sub> 5.09g)  
 還元温度 492°C, 水素圧 400~600 Torr, 循環流量 約 150 ml/min  
 還元度 100%は MoO<sub>3</sub> が Mo に還元されるのに要する 水素量を 100と12割り付けたもの

でも還元は進むが、金属にまで還元を完了させるためには遅すぎる。(1.5時間で還元率0.2%) 492℃ではかなり速い。水素の減少が大きいので一定圧では還元できず、600 mmHgで導入したものが400 mmHgになると外から補給するようにした。この間水素の積算消費量を測定し、それを還元率に換算してその時間変化を図307に示す。MoO<sub>3</sub>がMoにまで還元される時の水素消費量を還元率100%として割付けた。

この図からわかるように最初還元は一定速度で進み33%を過ぎると速度は落ちて再び一定となる。これはMoO<sub>3</sub>からMoO<sub>2</sub>への相変化を反映していると考えられる。<sup>307)</sup>一定の速度で続いた還元は67%を過ぎると速度が徐々に減少しはじめる。MoOの相に変化したためであろう。280時間で水素の消費は終わったが、更に余計に50時間還元を続けた。水素消費の化学量論量から金属にまで完全に還元されたことがわかる。

還元を中断し、窒素を用いてBET法により表面積測定を数回行った。その結果を表301に示す。還元が進むにつれて表面積が増加するのがわかる。MoO<sub>2</sub>の状態から金属の状態ま

307) S.P. Ghosh, J. Indian Chem. Soc., 29, 484 (1952)

308) 舟木好右衛門, 小川忠治, 電気化学 18, 198 (1950)

で表面積は 7 倍増加するが、H.K.R. のように 50 倍も増加することはない。

表 301  $\text{MoO}_3$  還元途中の BET 表面積変化

還元率 (%)	0	31	73	100
表面積 ( $\text{m}^2/\text{g-Mo}$ )	0.53	0.83	4.5	5.3

この金属モリブデン上に原料ガス ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ) を導入すると物質収支からアンモニア合成と同時に窒化物が生成されるのがみられ、定常的な反応速度を得ることができない。動力学及び同位体効果は定常的で再現性のある状態でなければ調べることができない。そこであらかじめ窒化物を生成することにした。

Ghosh<sup>307)</sup> は  $400 \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲で金属モリブデンは窒素から窒化物を作らないと報告しているが、H.K.R. によれば良く還元したモリブデンは  $200^\circ\text{C}$  でも窒素を吸収するという。この実験で用いた還元したモリブデンは  $400^\circ\text{C}$  以下でゆっくり窒素を吸収することがわかった。  $500^\circ\text{C}$  近くではかなり速い。  $502^\circ\text{C}$  で、窒素初期圧  $795 \text{ mmHg}$  による窒化物生成の時間変化を図 302 に示す。初期にはかなり速い速度で窒素が吸収される

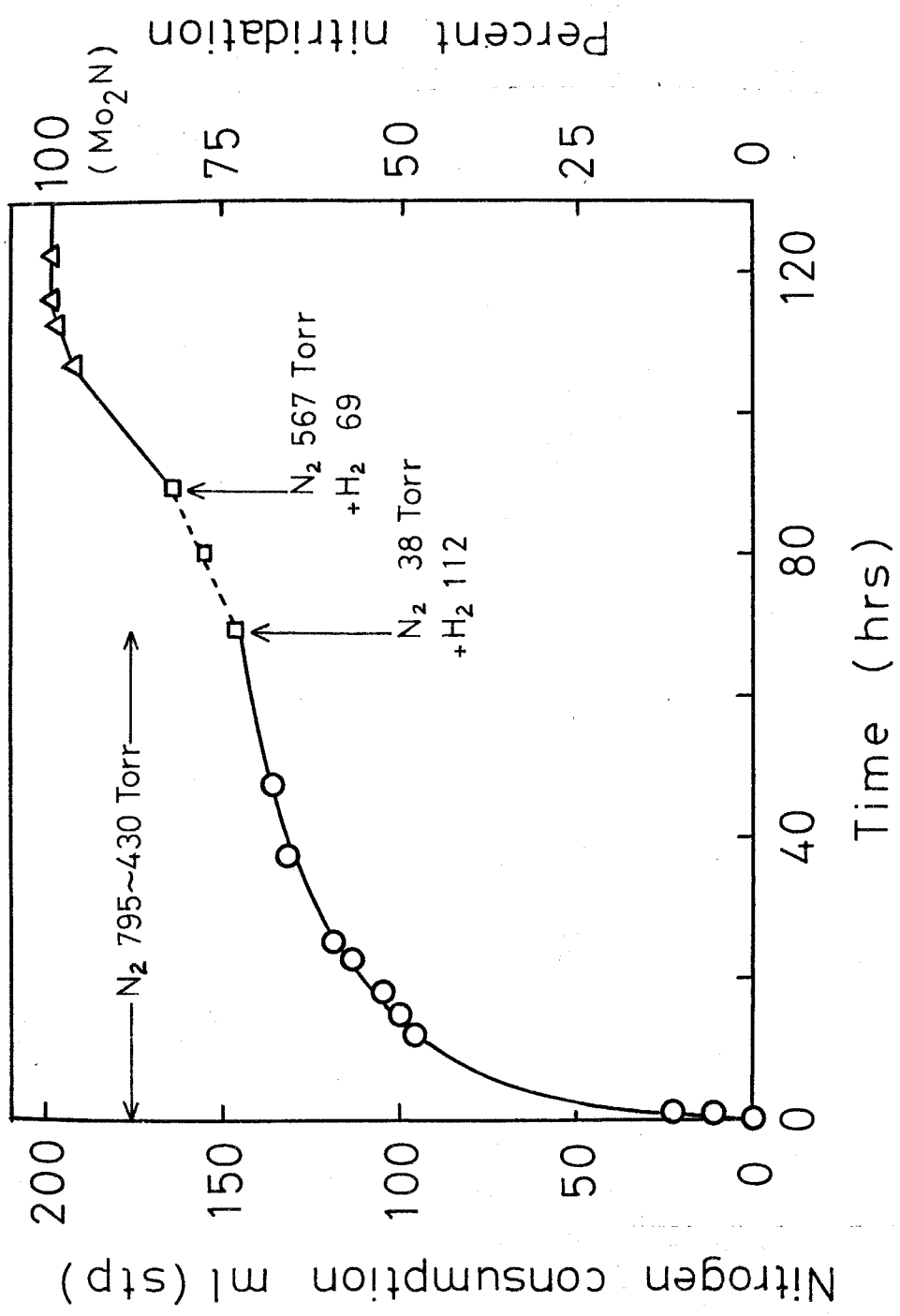


図 302. 金属モリブデンの窒素による窒化物生成 時間変化、反応温度 502°C  
 窒化率 100% は Mo から Mo<sub>2</sub>N になる 変化量に 対応する。口印 △印は 水素を 加之 圧時の 変化

が次第に非常に遅くなる。69 時間後に  $146 \text{ ml (stp)}/3.39\text{g-Mo}$  の窒素が吸収されたところで、窒素を合成ガス ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ )  $150 \text{ mmHg}$  に換え (図の点線)、 $-78^\circ\text{C}$  のトラップを通して循環させた。その結果窒化物生成速度は増大した。これは水素の共存のためである。この理由は2つ考えられる。まず第一にトラップの中に微量の不揮発物が認められたことを考えると、水素が酸素のような微量に存在する不純物を除いたため。第二は窒素の解離に対する直接的な水素の促進効果かもしれない。(鉄触媒上での窒素の交換反応に対する水素の促進効果は報告されている。<sup>309)</sup>)

120 時間後に窒素の吸収は終り、吸収量の化学量論量から  $\text{Mo}_2\text{N}$  (100%) が生成したことがわかった。窒化物は灰色をしており、X線分析の結果  $\text{Mo}_2\text{N}(\gamma)$  であることを確かめた。BET 表面積は  $13.5 \text{ m}^2/\text{g-Mo}$  と測定され、還元状態より増加していることがわかった。

### アンモニア合成反応

アンモニア合成反応に対し、この窒化モリブデン触媒は、

309) G. G. Joris and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. 7, 893 (1939)  
J. T. Kummer and P. H. Emmett, J. Chem. Phys. 19, 289 (1951)

安定な活性を示し、温度、圧力、流量の変化に早く応答して、再現性のある定常的な反応速度を与えることがわかった。実験は  $235 \sim 355^\circ\text{C}$  で、 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  又は  $\text{N}_2 + 3\text{D}_2$  の原料ガス  $150 \sim 600 \text{ mmHg}$  の条件で行った。その結果合成速度は流量の大きい程大きく、一定流量下では重水素系の方が約 1.6 倍 ( $330^\circ\text{C}$ ) 速く反応することがわかった。はじめ正常の同位体効果を期待したことは裏切られた。

合成速度に対する圧力と流量の依存性及び同位体効果を  $330^\circ\text{C}$  の条件で詳しく調べた。その結果を出口アンモニア濃度 ( $y$ ) の対数を縦軸に、流量 ( $q$  ( $\text{l}_{stp}/\text{hr}$ )) の逆数の対数を横軸のグラフにしてプロットした。軽水素系の結果を図 303 に、重水素系の結果を図 304 に示す。  $\log y$  と  $\log(1/q)$  に直線に近い関係が見出されることから、前章で解析した式 207 を用いて反応速度の実験式を次のように表わすことができる。

$330^\circ\text{C}$  軽水素系について

$$R_H = 1.09 \times 10^{-6} P^{1.43} y^{-0.82} \quad (\text{l}_{stp} \text{NH}_3 / \text{hr}) \quad (301)$$

$330^\circ\text{C}$  重水素系について

$$R_D = 0.77 \times 10^{-6} P^{1.22} y^{-0.95} \quad (\text{l}_{stp} \text{ND}_3 / \text{hr}) \quad (302)$$

ここで  $P$  は全圧 ( $\text{atm}$ )、 $y$  はアンモニア出口濃度 (無次元) を示す。

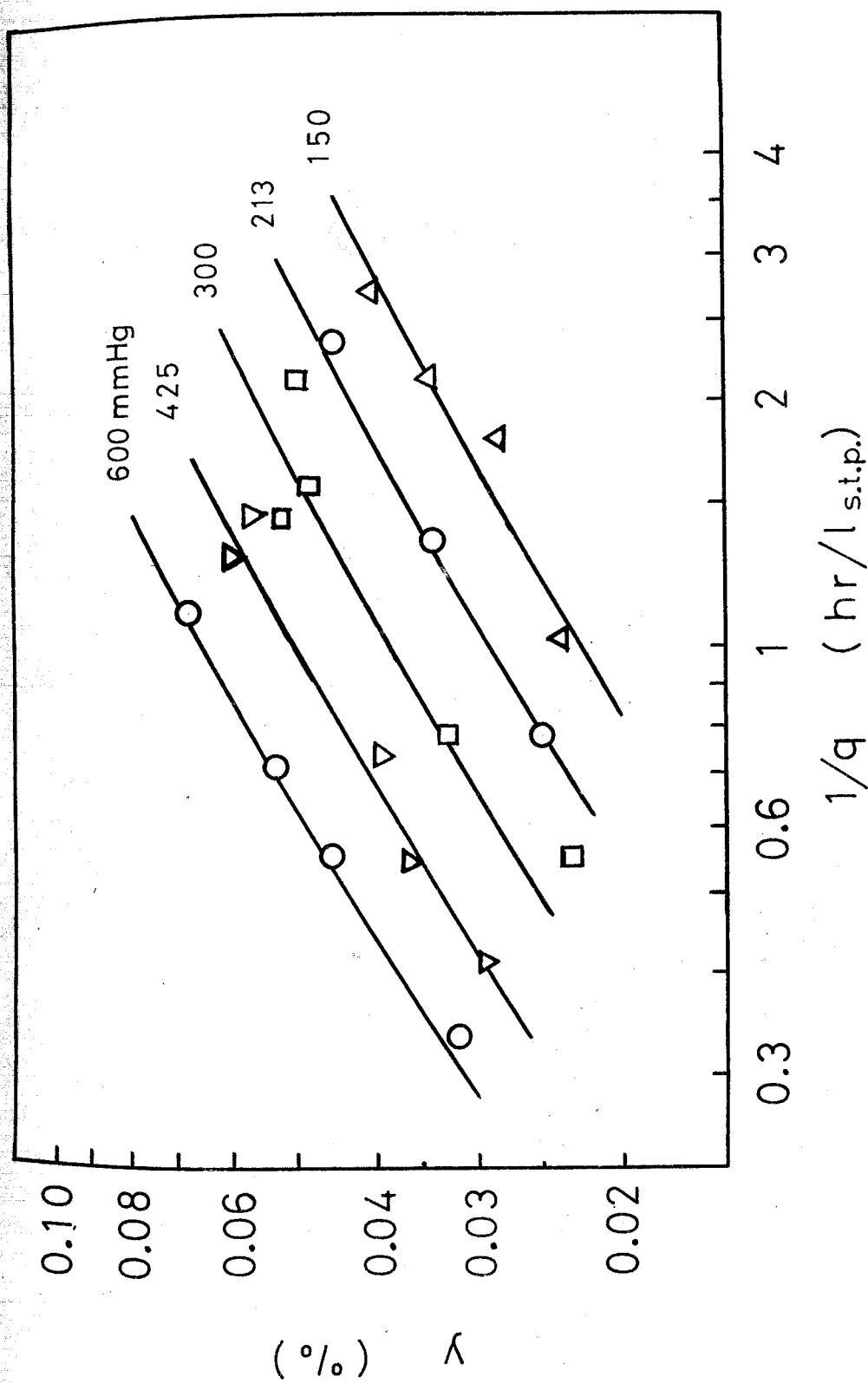


図303.  $M_{O_2N}$ による $NH_3$ 合成速度測定結果、( $N_2+3H_2$ ) 反応温度  $330^\circ C$   
 各点は全圧  $P_{Total}$ , 流量  $q$  での出口  $NH_3$  濃度  $y$  を示す。実線は表303に示した  
 最適定数を持つ式312を示す。

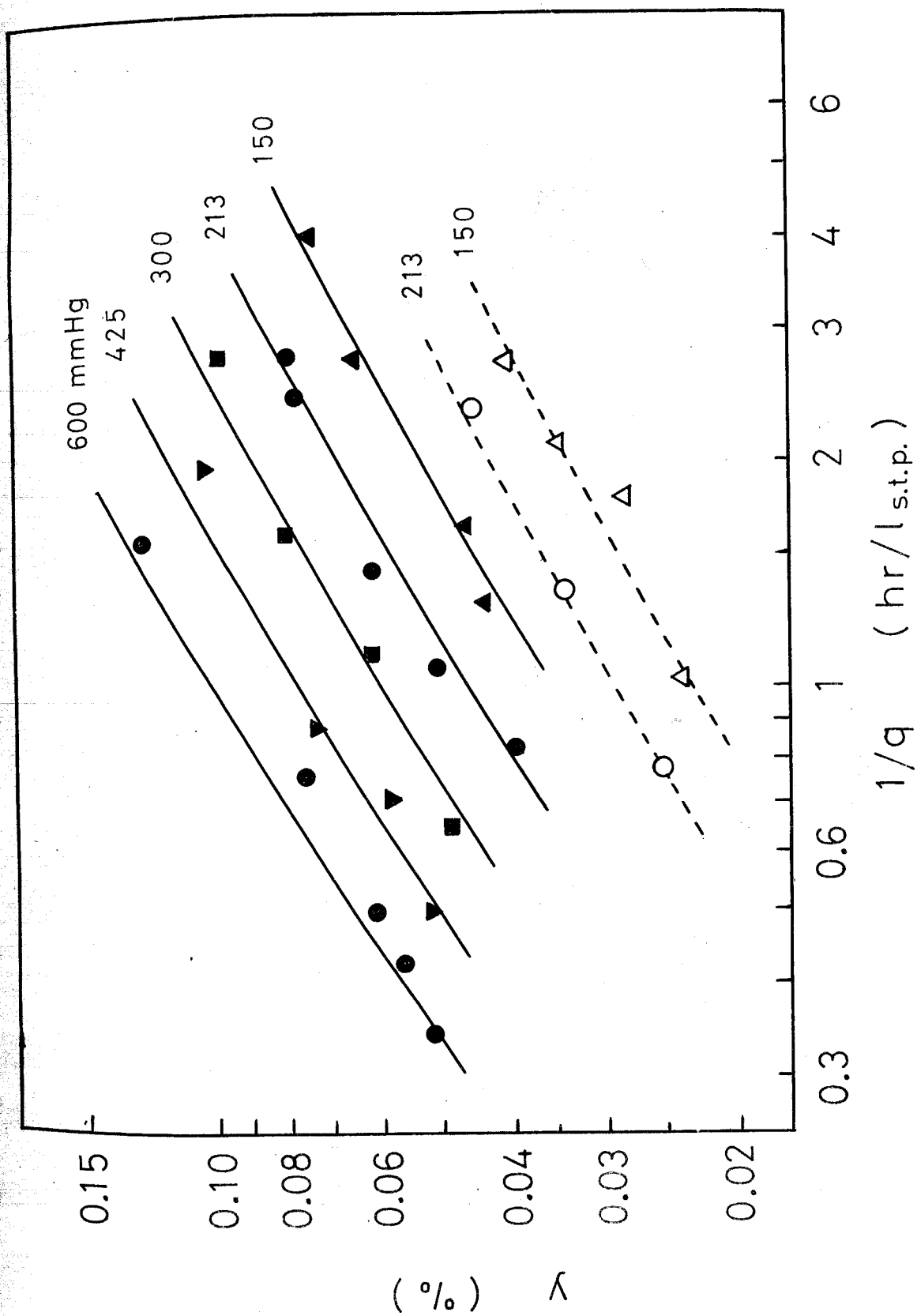
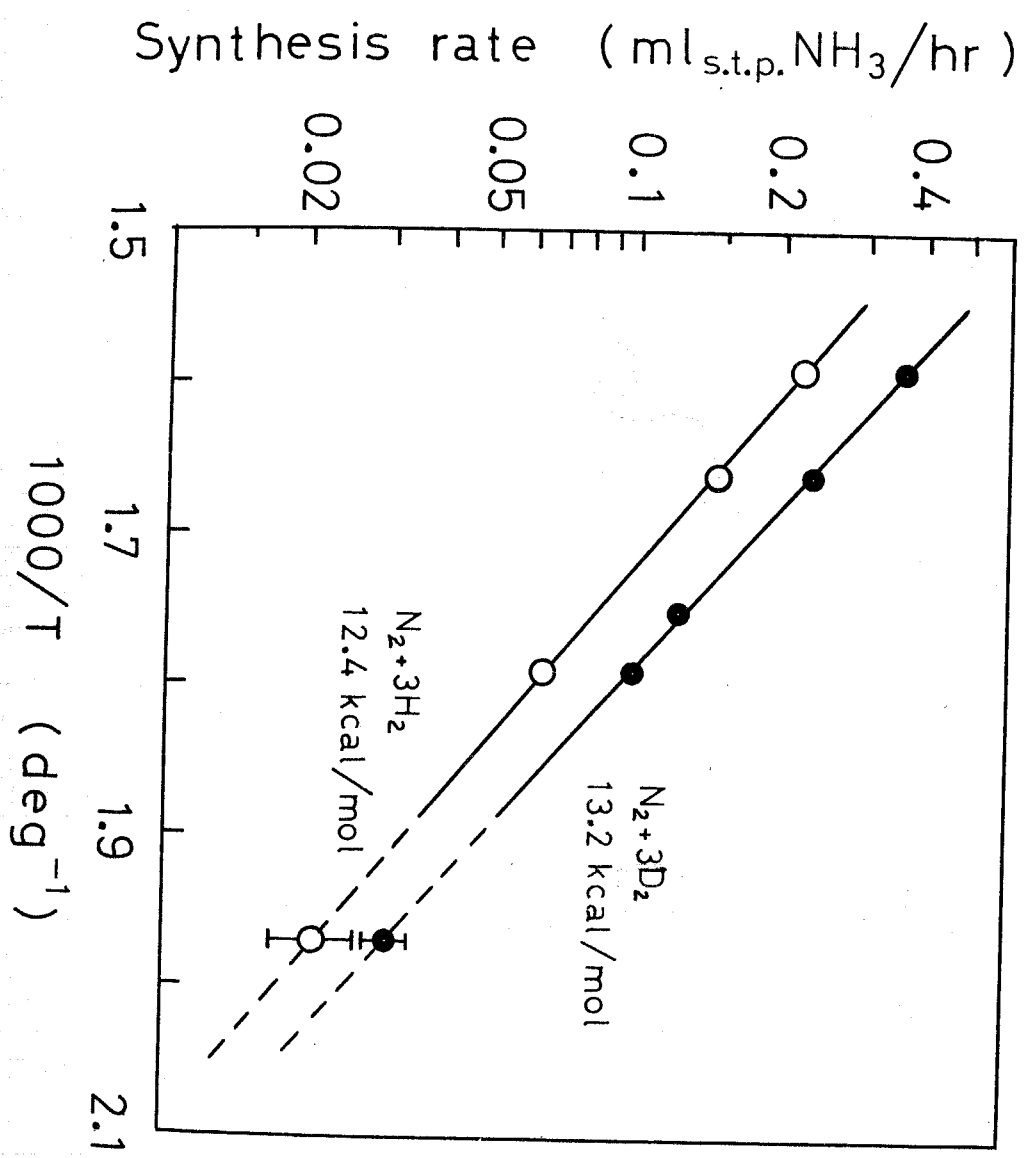


図 304.  $Mo_2N$  による  $NO_2$  合成速度測定結果 (黒印) ( $N_2+3D_2$ ) 反応温度  $330^\circ C$ . 流量  $q$  出口  $NH_3$  濃度  $Y$ . 実線は表 303 に示す最適定数を持つた式 (3) に示す。 (白印) は 軽水素系 ( $N_2+3H_2$ ) の結果と比較のため示したものの。

次に一定の圧力、流量の下でのみかけの反応速度の温度変化を調べたものを図305に示す。235°Cでの反応速度は非常に小さく、再現性のある値は得られなかった。この図からみかけの活性化エネルギーは軽水素系について 12.4 kcal/mol、重水素系について 13.2 kcal/mol と得られた。これらの値は H. K. R. の結果 (軽水素系) である 14 kcal/mol とかなりよく一致している。一方 H. K. R. と同じ実験条件での反応速度を式(301)から推算すると 500°C で 3.4 ml/hr / g-Mo 即ち 0.25 ml/hr / m<sup>2</sup> となり、H. K. R. のデータ - 0.15 ml/hr / m<sup>2</sup> と大差ないことがわかった。

アンモニア合成の律速段階を調べるために反応中の <sup>15</sup>N の挙動を調べた。この実験は合成反応中の普通の原料ガス (<sup>28</sup>N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>) を 1分間で 1 mmHg まです早く脱気し、代りに <sup>30</sup>N<sub>2</sub> - 28.9%, <sup>29</sup>N<sub>2</sub> - 26.6%, <sup>28</sup>N<sub>2</sub> - 44.5% を含む窒素と水素、1対3のガスを導入し、同じ反応条件で合成反応を続け、原料窒素及び生成アンモニア中の同位体濃度を調べたものである。体積一定 (400 ml) の中で 122 時間反応させた結果、サンプリングによる減少も含めて圧力は 428 mmHg から 92 mmHg に減少した。サンプリングによる減少を差し引いた反応量の時間変化、及びその間 6 回に亘る生成アンモニアの <sup>15</sup>N 分析結果を



305. みか竹の反応速度の Arrhenius plot  
原料ガス  $N_2+3H_2$ , 全圧 150 Torr, 流量 0.31 (lstp/hr)

図 306 に示す。  $^{15}\text{N}$  は直ちに生成アンモニア中に現われるが、最初少く、次第に一定の値に向って増加するのがわかる。<sup>310)</sup>

一方この間 17 回に亘る原料ガス中の窒素同位体濃度測定の結果を 表 302 に示す。この表から窒素同位体濃度ははじめから最後まで  $\pm 0.2\%$  の範囲内ではほぼ一定とみなすことができる。このことは合成反応中に窒素同位体交換反応 ( $^{28}\text{N}_2 + ^{30}\text{N}_2 \rightarrow 2 ^{29}\text{N}_2$ ) は認められる程度には起っていないことを示している。

図 306 の結果から分かるように、生成アンモニア中の  $^{15}\text{N}$  濃度は原料窒素ガス中の  $^{15}\text{N}$  濃度  $42.2\%$  より常に低い。この差の分だけ触媒中に吸収されたことになる。この実験中に触媒に吸収された  $^{15}\text{N}$  の量  $V_{15}$  は、反応速度  $r$ 、触媒層入口での  $^{15}\text{N}$  濃度  $C_i$ 、出口での  $^{15}\text{N}$  濃度  $C_o$  とから次のように積分して求めることができる。

$$V_{15} = \int_0^{122} r (C_i - C_o) dt$$

この量は  $1.48 \times 10^{-4}$  g-atom  $^{15}\text{N}$ 、即ち  $^{30}\text{N}_2$  の量にして

310) G.E. Moore and F.C. Unterwald, J. Chem. Phys., 48, 5409 (1968). によると非常に低圧の条件 ( $\sim 10^{-6}$  mmHg) では同様な触媒による同様な実験の結果  $^{15}\text{N}$  は非常に長い誘導期間の後現われると報告されている。

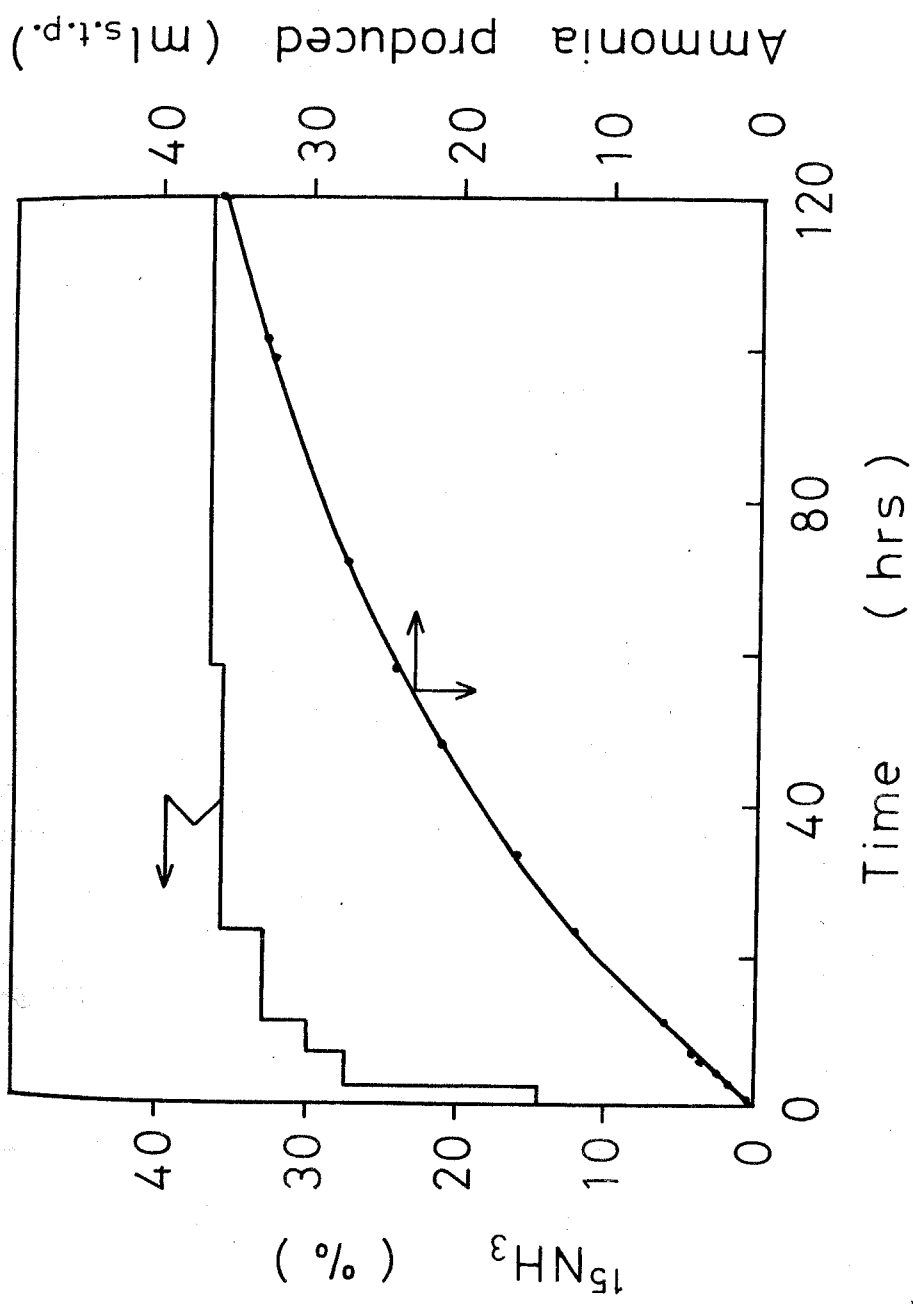


図 306,  $\text{N}_2$  ( $^{15}\text{N}$ -42.2%) +  $3\text{H}_2$  による反応,  $\text{NH}_3$  生成の時間変化と  $\text{NH}_3$  中の  $^{15}\text{N}$  分率の変化. 反応温度  $330^\circ\text{C}$ , 反応体積 400 ml, 全圧 428~92 Torr

表 302. 合成反応中の原料窒素ガスの同位体組成変化  
(反応温度 330°C, 全圧 428~92 mmHg)

反応時間 (hr)	$^{30}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{28}\text{N}_2$ (%)
0	28.9	26.5	44.6
5/60	28.8	26.4	44.8
0.5	28.7	26.5	44.8
1	28.9	26.6	44.5
2.5	29.0	26.7	44.3
4	28.9	26.7	44.4
6	28.9	26.7	44.4
7	29.1	26.6	44.3
11	28.6	26.8	44.6
23	28.8	26.6	44.6
33	29.0	26.5	44.5
47	28.7	26.5	44.3
58	29.1	26.7	44.2
72	28.7	26.7	44.6
81	28.8	26.6	44.6
101	28.7	26.6	44.7
122	28.9	26.9	44.2
平均	28.85	26.63	44.50

1.7 ml (stp) と計算される。

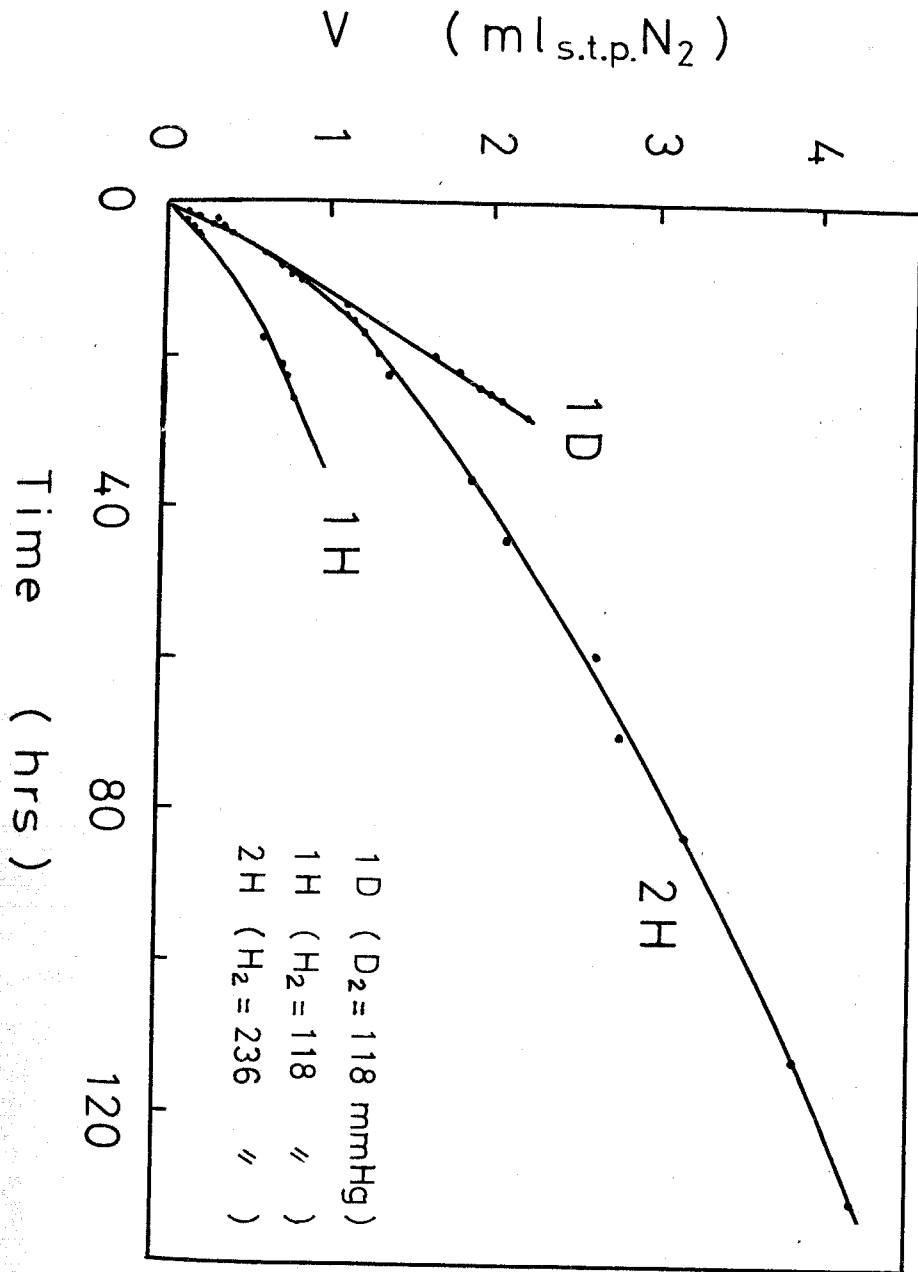
### 窒化物の水素化

H. K. R. は窒化物上でのアンモニア合成速度は、それに続いて原料ガスから窒素を除いて窒化物を水素化した場合の速度

に等しいことを一つの理由にして、アンモニア合成反応は、水素化の反応に律せられていると<sup>結</sup>論した。この研究に於ても同様な実験を行ってみた。(但し反応中断に際して温度は一定に保った) その方法は、定常状態にある合成反応を中断し、原料ガスを1分間で1 mmHgまで脱気し、代りに<sup>原料ガスと</sup>同じ分圧の水素を導入し、吸着窒素及び窒化物の水素化を行、たものである。水素化された窒素と  $N_2$  分子の量で表わし、その時間変化を図 3087 に示す。初期(2時間以内)での水素化速度は、軽水素圧 118 mmHg のものについて  $0.09 \text{ ml } N_2/\text{hr}$ 、重水素圧 118 mmHg のものについて  $0.17 \text{ ml } N_2/\text{hr}$  である。これに対して水素化前の定常状態にあった合成速度は夫々 ~~0.19~~<sup>0.13</sup> 及び  $0.22 \text{ ml } N_2/\text{hr}$  である。水素化のごく初期の速度は上で示した値よりやや大きいと考えると、H. K. R. が示したようにアンモニア合成速度はそれに続く水素化速度とほぼ同じであると言える。

窒化物の水素化反応に於てもう一つ特徴的なことは、この場合もやはり流速の大きい程水素化速度が大きいことである。この実験事実の一例を図 308 に示す。

軽水素圧 236 mmHg による水素化反応は、前に示した  $^{15}N$  を含んだ原料ガスによる合成反応の続きとして行われたもので



307.  $NH_3$  合成 中 断 後 の 窒 化 物 水 素 化 の 様 子  
 $V$  は 消 費 さ れ た 窒 化 物 の 窒 素 量 , 反 応 温 度  $330^\circ C$

$^{15}\text{NH}_3$  (%)

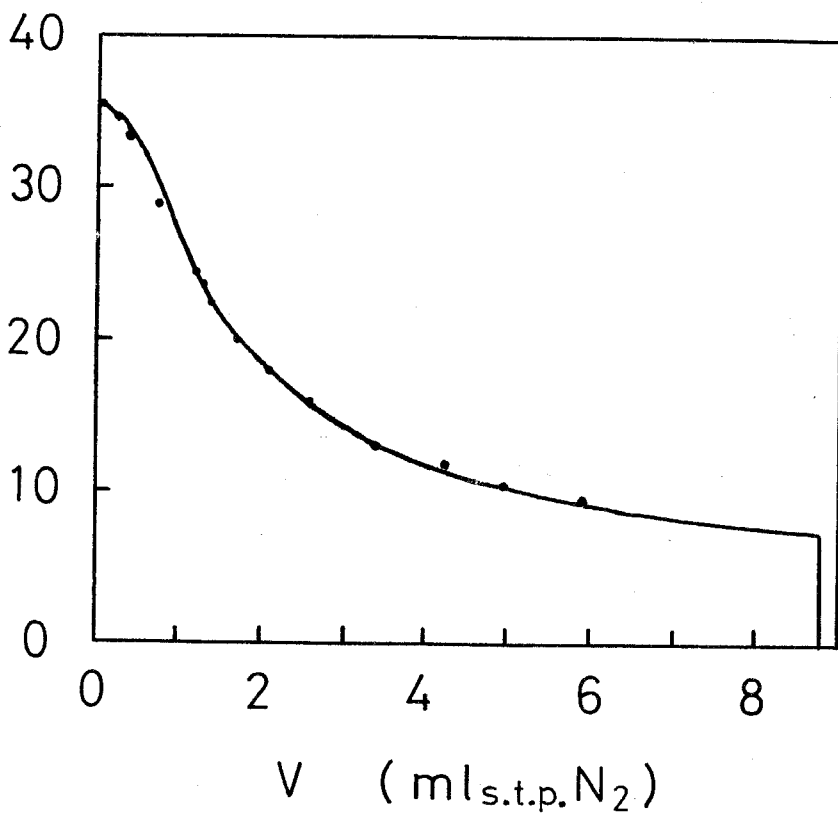


図309.  $^{15}\text{N}$ を含む  $\text{Mo}_2\text{N}$  の水素化による  $^{15}\text{NH}_3$  生成量

図306の実験で触媒に  $1.7 \text{ ml s.t.p. } ^{30}\text{N}_2$  が入ったものを水素化したもの。水素圧  $236 \text{ Torr}$ . 反応温度  $330^\circ\text{C}$

V は水素化した空化物の空素量。

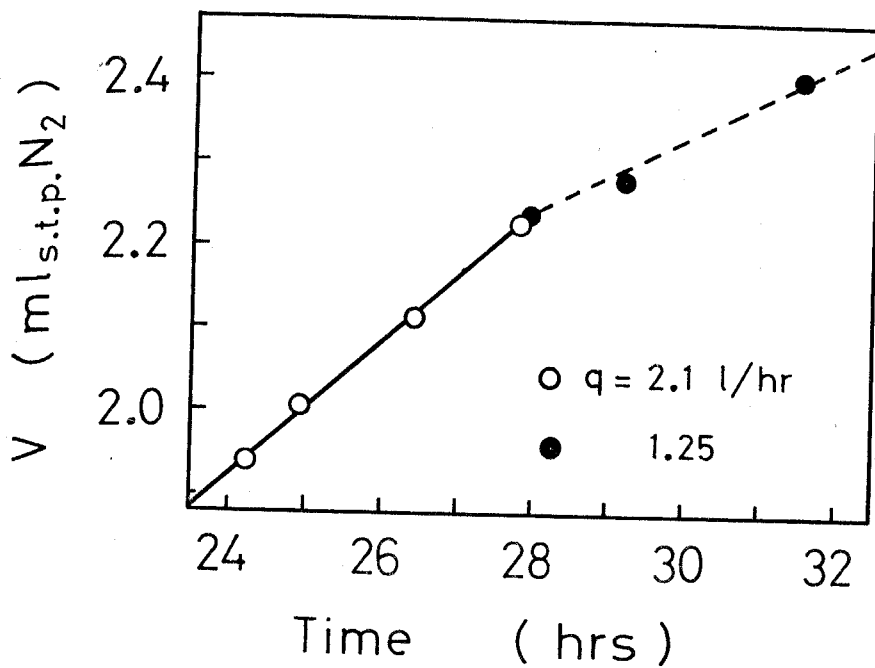


図308. 空化物水素化速度の流量依存性  
反応温度  $330^\circ\text{C}$ . V は水素化により消費された空素量, q は循環流量, 水素化は重水素 ( $118 \text{ Torr}$ ) により行った。

ある。既に述べたように水素化前のこの触媒には  $^{15}\text{N}$  が  $^{30}\text{N}_2$  に換算して 1.7 ml (stp) 入っている。これを水素化すると生成アンモニア中には  $^{15}\text{N}$  が出て来る。この  $^{15}\text{N}$  濃度を分析し、水素化により消費された窒素量に対してプロットしたものが図 309 である。このグラフを積分することにより水素化によって出た  $^{15}\text{N}$  の量は  $1.14 \times 10^{-4}$  g-atom. 即ち  $^{30}\text{N}_2$  にして 1.3 ml (stp) と計算できる。これは触媒中に入った  $^{15}\text{N}$  の 77% に当たり、触媒中の  $^{15}\text{N}$  は窒化物の表面近くには存在していることがわかる。

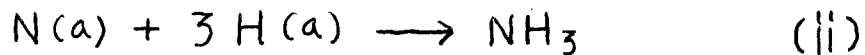
## 3-4 討 論

### アンモニア合成反応の律速段階

律速段階という概念は総括反応 (Overall reaction) の中で考えられるべきものであるから、H.K.R. の如く独立に行われた窒化物生成とその水素化反応の速度の比較から律速段階を類推することは危険を伴い易い。これらの速度は触媒の状態によって異なるはずであり、窒化物生成の速度については窒化が完了に近い状態ではずっと遅くなることからわかる。この実験の場合

合成反応の律速段階を決めるには、窒化物生成が完了した後の定常的な反応の進む状態で窒素原子の挙動を調べることによってなされなければならない。

ここでアンモニア合成反応(式303)の機構を次のように考えてみる。即ち、水素の解離は容易でこの段階は部分平衡にあり、窒素の解離吸着(i)と吸着窒素の水素化(ii)を経て反応が進行し、この2つの段階(i), (ii)が律速反応となる可能性があるとする。



田中<sup>301)</sup>が取扱ったように、この場合定常速度  $R_s$  は (i) 及び (ii) の正逆両反応の  $r_{+1}, r_{-1}, r_{+2}, r_{-2}$  と次のような関係がある。

$$R_s = r_{+1} - r_{-1} = \frac{1}{2}(r_{+2} - r_{-2}) \quad (304)$$

これは素反応(i)の自由エネルギー変化  $\Delta F_1$  と次の関係にある。

$$R_s = r_{+1} \left(1 - \frac{r_{-1}}{r_{+1}}\right) = r_{+1} \left(1 - \exp \frac{\Delta F_1}{RT}\right) \quad (305)$$

全反応の自由エネルギー変化  $\Delta F$  は反応(ii)による自由エネルギー変化  $\Delta F_2$  などと次のような関係にあり、

$$\Delta F = \Delta F_1 + 2\Delta F_2 \quad (306)$$

これは生成アンモニアの平衡に対する転化率  $\eta = (\text{NH}_3) / (\text{NH}_3)_e$  と次のような関係にある。

$$\Delta F = RT \ln \eta^2 \quad (307)$$

H. K. R. の報告したように、もし水素化の段階 (ii) が律速であるとすれば素反応 (i) は平衡でなければならぬ。即ち

$$\Delta F_1 \doteq 0$$

$$r_{+1} \doteq r_{-1}$$

この場合には合成中の原料窒素ガスの中で同位体交換反応がみられるはずである。この実験の結果それがみられなかったことは (ii) は律速でないことを示している。

そこで律速段階として残るのは (i) であるが (i) と (ii) の両方にかゝる場合も考えられる。そこで次の2つの場合を検討してみる。

$$(a) \quad \Delta F_1 = \Delta F$$

$$r_{-1} = \eta^2 r_{+1} \doteq \eta^2 R_s$$

$$(b) \quad \Delta F_1 = \frac{1}{2} \Delta F$$

$$r_{-1} = \eta r_{+1} \doteq \eta R_s$$

これらの場合に反応中窒素同位体交換がどの程度起こるかを田中<sup>301)</sup>の方法に従って計算してみる。まず  $^{29}\text{N}_2$  の生成速度

は次のように与えられる。

$$\frac{d}{dt}(nZ) = 2\alpha(1-\alpha)r_1 - Zr_{+1} \quad (308)$$

ここで  $n$  は反応系内の窒素量、 $Z$  は  $^{29}\text{N}_2$  のモル分率、 $\alpha$  は吸着層の  $^{15}\text{N}$  原子分率である。

$$-\frac{dn}{dt} = R_s = r_{+1} - r_1$$

の関係から式(308)は次のようになる。

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{r_1}{n} [2\alpha(1-\alpha) - Z] \quad (309)$$

$\alpha$  の値は <a> の場合生成アンモニアの  $^{15}\text{N}$  濃度に等しい。<b> の場合にはアンモニアの  $^{15}\text{N}$  濃度より大きく、これを等しいとすると  $\frac{dZ}{dt}$  を小さく見積ることになる。しかしこれは反応中の交換反応の最低値を与えることになるから、ここでは <b> の場合も  $\alpha$  の値として生成アンモニアの  $^{15}\text{N}$  濃度を用いることにする。式 309 中の他の変数  $n$ ,  $Z$ ,  $r_1$  ( $= \eta^2 R_s$  又は  $\eta R_s$ ) は時間の関数として測定されており、 $Z$  は 26.6% としてほぼ一定の定数とみることが出来る。これらの変数を用いて式 309 の右辺を時間毎に計算し、それをグラフ上で積分することにより、この実験 122 時間の間に増加すべき  $Z$  を計算した。その結果は次の通りである。

$$\langle a \rangle \quad 0.20 \%$$

$$\langle b \rangle \quad 1.6 \%$$

一方実験結果は  $Z = 26.6 \pm 0.2\%$  の範囲にあったから、  
 (b) の場合に予期される  $Z$  の変化は実験誤差を明きらかに越えており、(b) の場合を否定することができる。したがって窒化モリブデン上のアンモニア合成は (a) の場合もしくはそれに非常に近い場合と考えられ、律速段階は窒素の解離吸着であると結論できる。

### 反応速度式と同位体効果

この触媒に於ても窒素の解離吸着が律速段階であることがわかったので、前章の速度式解析で用いたのと全く同様に、窒素の解離吸着を律速段階と仮定した3つの式についてその適合性を検討してみた。用いた式は前章の式 208, 210, 212 と全く同じであるが、こゝにその正反応の形だけ改めて示す。

Temkin の式

$$R = \frac{dy}{d(1/q)} = kP^{1+\alpha} y^{-2\alpha} \quad (310)$$

主吸着種を NH とした Langmuir 型の式

$$R = \frac{dy}{d(1/q)} = \frac{kP}{(1+Ky)^2} \quad (311)$$

主吸着種を N とした Langmuir 型の式

$$R = \frac{dy}{d(1/q)} = \frac{kP}{(1+Ky/\sqrt{P})^2} \quad (312)$$

ここで  $y$  は出口アンモニア濃度 (無次元),  $q$  は流量 (lstp/hr),  $P$  は全圧 (atm) であり  $\alpha, k, K$  は定数である。図 303, 及び 304 に示した 330°C の実験値に最も良く合うように定数  $\alpha, K, k$  が決められる。この方法は前章 (2-4) で示したのと全く同様に、各式で標準偏差  $S$  の最も小さくなるようにするものである。但しこの章では式 310 については前章と同じ  $S$  (式 313) を用いたが、式 311, 312 については軽水素系と重水素系と同じ  $k$  の値を適用し、その場合両方の系全部のデータに關する標準偏差  $S$  (式 314) を用いた。

$$S^2 = \frac{1}{n_H - 1} \sum \left( \frac{k_H - k_{av}}{k_{av}} \right)^2 \quad (313)$$

$$S^2 = \frac{1}{n_H + n_D - 1} \left[ \sum \left( \frac{k_H - k_{av}}{k_{av}} \right)^2 + \sum \left( \frac{k_D - k_{av}}{k_{av}} \right)^2 \right] \quad (314)$$

ここで  $n_H, n_D$  は夫々軽水素系及び重水素系のデータの数、 $k_H, k_D$  は  $\alpha$  又は  $K$  の値を一つ決めた時に計算される軽水素系の  $k$  の値 ( $n_H$  個ある) 及び重水素系の  $k$  の値 ( $n_D$  個ある),  $k_{av}$  はこれら全ての  $k$  の平均値である。このようにして選ばれた  $S$  の最も小さくなる時の各式の定数、及びその時の  $S$  の値を表 303 に示す。この3つの式のうちで  $S$  の最も小さい式が最適の式となる。式 311 と式 312 の  $S$  は大きな差

表 303. 式 310, 311, 312 に対する最適定数  
とその時の標準偏差 (330°C)

式	同位体	$\alpha$ 又はK	$k$	S(%)
310	H	$\alpha = 0.50$	0.00127	44.5
	D	$\alpha = 0.61$	0.0915	36.9
311	H	$K = 1830$	0.0019	17.6
	D	$K = 400$		
312	H	$K = 1900$	0.0025	12.4
	D	$K = 600$		

はないが 式 312 を最も適当な式として選ぶことができる。  
この式とこゝで得られた定数を用いて  $y$  と  $1/q$  の関係も計算  
して 図 303, 304 中に実線を示す。

式 312 が適用できることは、律速段階のある空素の解離  
吸着過程が アンモニアや水素と平衡にある原子状吸着空素に  
よって阻害されていることを示す。この機構は前章の非促進鉄  
触媒の場合に結論されたものと全く同じである。逆同位体効果  
は式 312 の吸着平衡定数  $K$  の差で説明されねばならない。  
前章で示したように  $K$  の同位体による比  $K_H/K_D$  はアンモ  
ニア分解反応の平衡定数に等しく、この温度では 3.82 とい

う値であることが計算される。一方実験値は表 303 から 3.2 であることがわかる。反応ガスの重水素濃度が 95% であることを考えると、図 208 からわかるように実験値は更に理論値に近づくはずである。同位体効果も前章と同じ考えで一応満足に説明されたと言うことができる。

図 305 に示されたように合成速度のみかけの活性化エネルギーは重水素系の方が  $0.8 \text{ kcal/mol}$  ばかり大きい。換言すれば同位体効果は高温程大きいことになる。この結果は普通の同位体効果の理論から考えればまことに奇妙である。しかし Langmuir 型の速度式 312 で示された場合はこのような可能性がある。式 312 によれば、逆同位体効果の大きさは分母に於て 1 に対する  $K_4/\sqrt{P}$  の相対値に依存する。低温で活性が小さくなり  $\gamma$  が小さくなるために  $K_4/\sqrt{P}$  が 1 に対して小さくなると同位体効果は小さくなる。このようなことは  $K$  の温度依存性 (低温で大) が  $\gamma$  の温度依存性に較べて小さい場合に起こる。後者はみかけの活性化エネルギーに等しいので約  $13 \text{ kcal/mol}$  である。前者はもっと多くの温度で詳しいデータをとらないと推算することはできないが、尾崎等<sup>311)</sup>

---

311) A. Ozaki, S. H. Taylor and M. Boudart, Proc. Royal. Soc., 258, 47 (1960)

が二重促進鉄で示したように、あまり大きくない値と考えられる。このことは、この値が窒素の吸着熱からアンモニアの分解に要するエネルギーを差引いたものであることを考えても妥当である。

以上述べたように  $K_4/\sqrt{P}$  の 1 に対する相対値は低温程小さくなり、そのために重水素系と軽水素系の速度差が縮まるものと考えられる。したがってみかけの速度から得られる活性化エネルギーには  $K_4/\sqrt{P}$  の項に基づく温度変化が含まれており、これを差引いて得られる真の活性化エネルギー即ち解離吸着過程の活性化エネルギーは、みかけの値  $13 \text{ kcal/mol}$  より、少し大きくなるものと考えておくべきである。<sup>312)</sup>

### 窒化物と吸着窒素との窒素原子交換

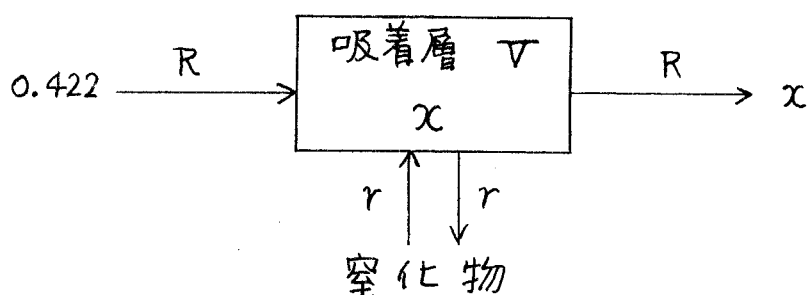
図 306 に示したように  $^{15}\text{N}$  を含む窒素による合成反応の結果生成するアンモニア中の  $^{15}\text{N}$  濃度は、はじめ速やかに増加するが(以下初期と呼ぶ)、後には非常にゆっくり増し(以下後期と呼ぶ)窒素中の濃度 42.2% にはなかなか達しない。

312) J. G. Little, C. M. Quinn and M. W. Roberts (J. Cat. 3, 57 (1964)) は Mo フィルムであるが窒素の化学吸着の活性化エネルギーが  $200^\circ\text{C}$  付近で約  $14 \text{ kcal/mol}$  になると報告している。

これは  $^{15}\text{N}$  が一部触媒中に入り、 $^{14}\text{N}$  と交換されたことを示す。そしてこの量は [3-3] に於て  $1.7 \text{ ml}_{\text{stp}}$  ( $^{30}\text{N}_2$  換算) と計算された。

しかしアンモニア中の  $^{15}\text{N}$  濃度の初期での速やかな増加は触媒体内部に比して量の少い吸着窒素中で  $^{15}\text{N}$  濃度が速やかに増加することを示すものである。これに対し、後期に於ては吸着層の  $^{15}\text{N}$  濃度上昇の結果、触媒内部へ失なわれる  $^{15}\text{N}$  が増加し、原料窒素から供給される  $^{15}\text{N}$  と内部へ失なわれる  $^{15}\text{N}$ 、アンモニアとなる  $^{15}\text{N}$  の間に定常状態が形成されたものと考えられる。後期に徐々にではあるがアンモニア中の  $^{15}\text{N}$  濃度が増加するように見えるのは、窒化物中に  $^{15}\text{N}$  が増しそれにつれて窒化物中へ失なわれる分が少くなるためであろう。

この観察に立って図306を見ると、吸着層中の  $^{15}\text{N}$  濃度は 35.5% で定常値に達すると見ることが出来る。この段階では窒化物中の  $^{15}\text{N}$  濃度は未だ小さいと考えられるので、吸着層に入ってくる  $^{15}\text{N}$  は次に示すように  $\text{NH}_3$  になるものと窒化物になるものとの二方向に別れて出て行くと考えられる。



ここで合成速度を  $R$ 、吸着層から窒化物に入る速度（交換速度）を  $r$  とすると

$$0.422 R = 0.355 R + 0.355 r \quad (315)$$

の関係式が得られる。これから二つの速度比  $R/r$  はおよそ 5 であることがわかる。<sup>313)</sup>

同じような物質収支の考えで最初の過程も調べることができる。もし吸着層の窒素が均一ならば、吸着窒素量を  $V$ 、その  $^{15}\text{N}$  濃度を  $x$ （上図参照）、時間を  $t$  とすると次のようになる。

$$V \frac{dx}{dt} = 0.422 R - x(R + r) \quad (316)$$

この式を積分すると次のようになる。ただし  $R$  と  $r$  は式 315 の関係にあるとした。

$$\ln \frac{0.355 - x}{0.355} = - \frac{1.19 R}{V} t \quad (317)$$

$x$  は生成アコモニア中の  $^{15}\text{N}$  濃度と同じと考えられるので、式 317 の左辺を時間  $t$  に対してプロットすることができる。これを 図 310 に示す。しかしこのプロットは式 317 で期待されるような直線にはのっていない。このことは吸着相が不均

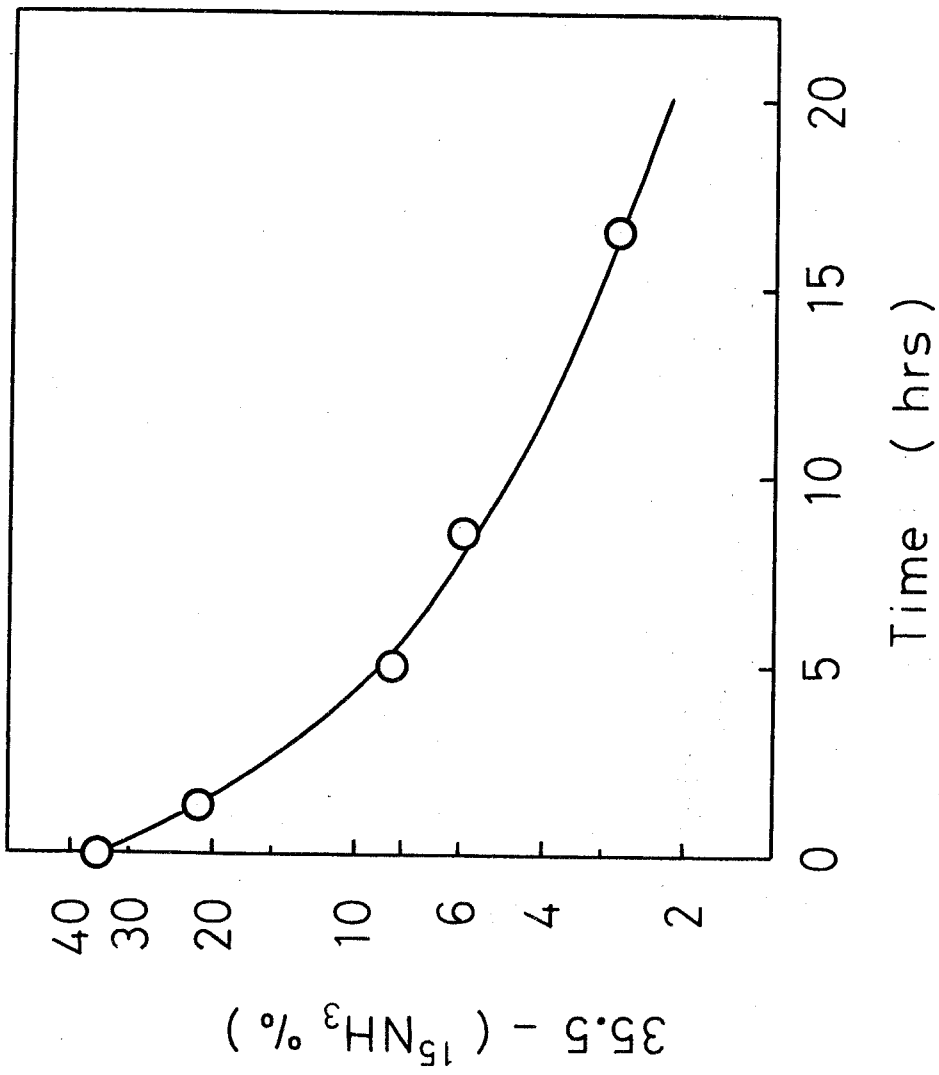


図310. 式317のPlot ( 図306のDataから )

一であることを示しているものと思われる。このうち最も活性で定常状態に速く応答する部分として 図310 の曲線の初期の勾配に 式317 を当てはめ、この条件で吸着量  $V$  を求めると、この量は  $1.0 \text{ ml (stp) } N_2$  と計算され、表面積 ( $V_m = 10.6 \text{ ml}$ ) の約  $1/10$  である。

### 窒化物の水素化

窒化物の水素化の初期速度は、その直前まで行っていた定常的な合成反応速度に近いことを既に示した。H.K.R.はこの事実を一つの証拠にして水素化の過程が律速であると結論した。この研究での結論はこれとは逆に、同位体効果と動力学的検討から、又、 $^{15}N$  の吸着層中での挙動の検討から、水素化の過程は平衡にあるとした。

著者のこの見解に従えば、窒化物の水素化の場合も同様に、水素化の過程は平衡になければならない。この場合流通系で実験しているのと同じことになるのでアンモニアの生成速度は流量とアンモニア平衡濃度に比例するはずであり、次のように表わされる。

---

313) 実際には窒化物から吸着層へ  $^{15}N$  が送ってくるので交換速度  $\gamma$  はここで求めた値より大きいと考えられる。その値はこの実験から求めることはできないのでこのような取扱いをした。

$$\text{Rate} = f \cdot g \cdot K N P_{\text{H}_2}^{1.5} \quad (318)$$

こゝで  $g$  は流量、 $N$  は窒素の有効吸着量、 $P_{\text{H}_2}$  は水素圧、 $f$  は定数、 $K$  は次の反応の平衡定数である。



水素圧の 1.5 次に比例することは既に H.K.R. によって認められている。図 307 に示されるように窒化物水素化の速度も重水素系の方が速いが、この逆同位体効果は式 318 によって合理的であることがわかる。即ち  $K_D$  は  $K_H$  より 3.8 倍 (330°C) 大きいからであり、このことは H.K.R. の説明では理解できない。次に流量に比例する事実も図 308 の結果からわかる。

この図に示されているように流量  $g$  が 2.1 から 1.25 l(stp)/hr に減少する<sup>の伴</sup>に、水素化の速度は 1.60 から 0.92 ml(stp)  $\text{N}_2$ /hr に減少している。この水素化速度の比 0.58 は流量の比 0.60 に良く一致している。

これ等の事実から水素化速度は式 318 で表わすことができることがわかった。このことは式 319 の平衡がほぼ成立していることを示す。その結果速度は  $\text{N}(a)$  の量 (式 318 の  $N$ ) によって決まる。アンモニアの出口濃度は非常に小さいので<sup>314)</sup>

314) 図 307 の 1H, 1D 塔の前に行われた合成反応 ( $\text{N}_2 = 39 \text{ Torr}$ ,  $\text{H}_2 = 118 \text{ Torr}$ ) の条件でのアンモニアの平衡濃度は 0.20% 及び 0.76% であり、窒化物水素化の段階では更に小さいことが予想される (330°C)

吸着窒素の量は水素化の進行によって急激には変わらない。定常的な合成速度と水素化初期速度が等しいことは吸着窒素の量に変わらないから流量が変わらない限り同じ速度になることから理解できる。合成反応中の素過程の中で、律速段階より後にある過程ではあるが、その速度は吸着窒素量に依存するからである。

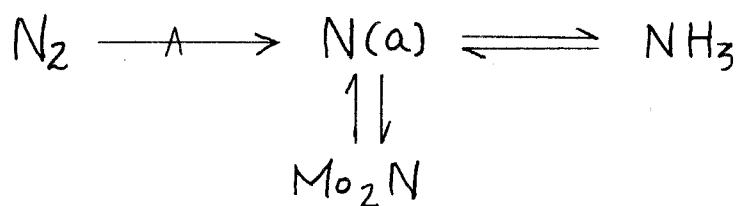
図307 からわかるように、水素化速度は初期に速く、次に遅くなってほぼ一定値になる。一定の水素圧、流量での水素化速度は吸着窒素の量にのみ依存するから、後になって一定速度になることは、はじめの合成反応の経路にあった吸着窒素が消費され、窒化物と平衡にある一定の吸着窒素のみ存在するようになったためであろう。この場合、重水素と軽水素による水素化が同じ条件で行われていれば、窒化物と平衡にある吸着窒素量は同じであるため、その速度の比は  $K_D/K_H = 3.8$  (330°C) になるはずである。図307 で後期の過程の重水素と軽水素による速度比は、圧力 118 Torr のものについて  $7.5/2.1 = 3.6$  である。これは満足な一致と言える。

吸着窒素が窒化物と平衡を保つことができるかどうかを更に速度の面から検討してみる。窒化物水素化の後期の過程では速度は初期値(合成速度にほぼ等しい)の  $1/5$  程度になる。

一方窒化物と吸着窒素の交換反応速度  $r$  は合成速度  $R$  のほゞ  $1/5$  であると計算された。しかしながら、この計算は  $^{15}\text{N}$  の窒化物から戻る量を無視した計算であること、窒化物水素化の後期に於ては吸着窒素がずつと少い状態と考えられるため窒化物からの供給速度はずつと大きくなること、など考えると窒化物と吸着窒素の交換反応速度は、水素化速度 ( $\text{NH}_3$  が流水出される速度) より十分大きいと考えられる。

図 309 に示されるように  $^{15}\text{N}$  を含む触媒から水素化の結果出て来た  $^{15}\text{N}$  は初期に多く、後期と区別できるように見える。この最初の部分は  $^{15}\text{N}$  を多く含む (35.5%) 吸着層から出てきたものであろう。

このような色々な角度からの検討により、 $330^\circ\text{C}$  での窒化モリブデン上でのアンモニア合成の機構は Logan, Moss, Kemball<sup>315)</sup> が窒化鉄の実験で結論した機構とよく似ていることがわかった。これは次のように表わすことができる。



315) S. R. Logan, R. L. Moss and C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 54, 922 (1958)

### 3-5 3章のまとめ

酸化物を水素で還元して得た金属モリブデンは、アンモニア合成の触媒作用をすると共に窒素を吸収する。そして窒化物となり、はじめに定常的なアンモニア合成の反応を進める。この定常的な反応中の原料窒素ガスの窒素原子交換反応の定量的検討をすることにより、この反応の律速段階は Hill, Kemball, Roberts<sup>303)</sup> の結論したように吸着窒素の水素化段階ではなく、窒素の解離であることがわかった。この反応の速度式は鉄触媒(前章)と同じであり、従って同じ反応機構、即ち、水素や生成アンモニアと平衡にある主吸着種  $N(a)$  でおおわれた触媒表面への窒素の解離吸着が律速段階であることがわかった。又、この触媒でも観測された重水素による大きな逆同位体効果もこの反応機構で説明された。

合成反応中に吸着窒素が窒化物の窒素と交換していることが  $^{15}N$  トレーサーを用いて分った。窒化物は気相の窒素によって表面吸着窒素を通して直ちに平衡量のアンモニアを生成し、これがガスの循環によってトラップされる。このように窒化物の水素化が平衡にあることが同位体効果や流量依存性、水素圧依存性によって確かめられた。

# 第4章 ルテニウム触媒による アンモニア合成反応の機構

## 4-1 緒言

この論文の第二章、第三章に於て、非促進鉄触媒及び窒化モリブデン触媒について、アンモニア合成の反応機構を動力学、同位体効果及び $^{15}\text{N}$ トレーサーを用いて詳しく調べて来た。これ等の触媒はこれまでに他の研究によっても多くの事が調べられている。これに較べて、工業的にも重要でなく、窒素との親和力が比較的小さなルテニウム触媒については詳しい研究がほとんどなされていない。<sup>401)</sup>この章でルテニウムを選んで反応機構の研究をはじめたのは次のような理由からである。

既に論じてきたように、鉄及びモリブデン触媒では窒素の解離吸着が律速段階となり、この過程を阻害する吸着種は水素やアンモニアと平衡にあって存在する $\text{N}$ ラジカルであることがわかった。この検討のために重水素同位体効果が用いられてきたが、これは次に示すようなLangmuir型速度式の分母の項によりあらわれるものであった。もしルテニウム触媒に於ても同

$$R = \frac{k P_{N_2}}{(1 + K P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5})^2} \quad (401)$$

様な反応機構で進むことがわかれば、この触媒は活性も小さく、かつ窒素の親和力に比例する定数 $K$  (式401中) も小さいことが予想されるので、逆同位体効果がなくなることが予想される。これがわかれば今まで述べてきた同位体効果の理論を新しい面から証明できることになる。

このような目的を持ってルテニウム触媒の作用を動力学、同位体効果、 $^{15}N$  トレーサーを用いて研究したものである。

## 4-2 実験

実験装置、原料ガスと同位元素ガスの製法、精製法及び同位体の分析法などは全て第二章、第三章の実験の部で示した方法と同じである。ただし重水素系 ( $N_2 + 3D_2$ ) として用いた原料ガス中の重水素原子率は、ここでは83%であった。

用いたルテニウム触媒は48時間希塩酸で煮沸し、水洗したガスクロ用のセライト (30~40メッシュ) に塩化ルテニウム水溶液を含浸させ、蒸発乾燥したものを500°Cで3時間焼成

したものである。用いた担体付触媒の全重量は 1.50 g であり、担持されたルテニウムは 5.0 重量%に相当する。

精製水素により 350°C で還元すると 1 時間以内に水素の消費は観測されなくなったが、48 時間還元した後反応に用いた。

## 4-3 結果と考察

### 反応速度式と同位体効果

前章と同様にして  $N_2 + 3H_2$  又は  $N_2 + 3D_2$  の原料ガスを用いて、合成速度の流量依存性、及び圧力依存性を調べた。この触媒の活性は小さく、一つの条件で一定の速度が得られるのを確かめて一つのデータを取るのに 10~20 時間かかった。最初に用いた状態の触媒を Cat. A としておく。Cat. A により 346°C で行った実験結果を <sup>④</sup>表 401 に示す。重水素系の実験は、軽水素系の実験が終了した後、その温度 (346°C) で原料ガスをす早く脱気し (1 分間に 1 mmHg まで)、代わりに重水素系のガスを入れて実験測定したものである。<sup>④</sup>表 401 からわかるように、反応速度は流量に依存しないこと、又重水素系でも速度が変わらないことがわかる。

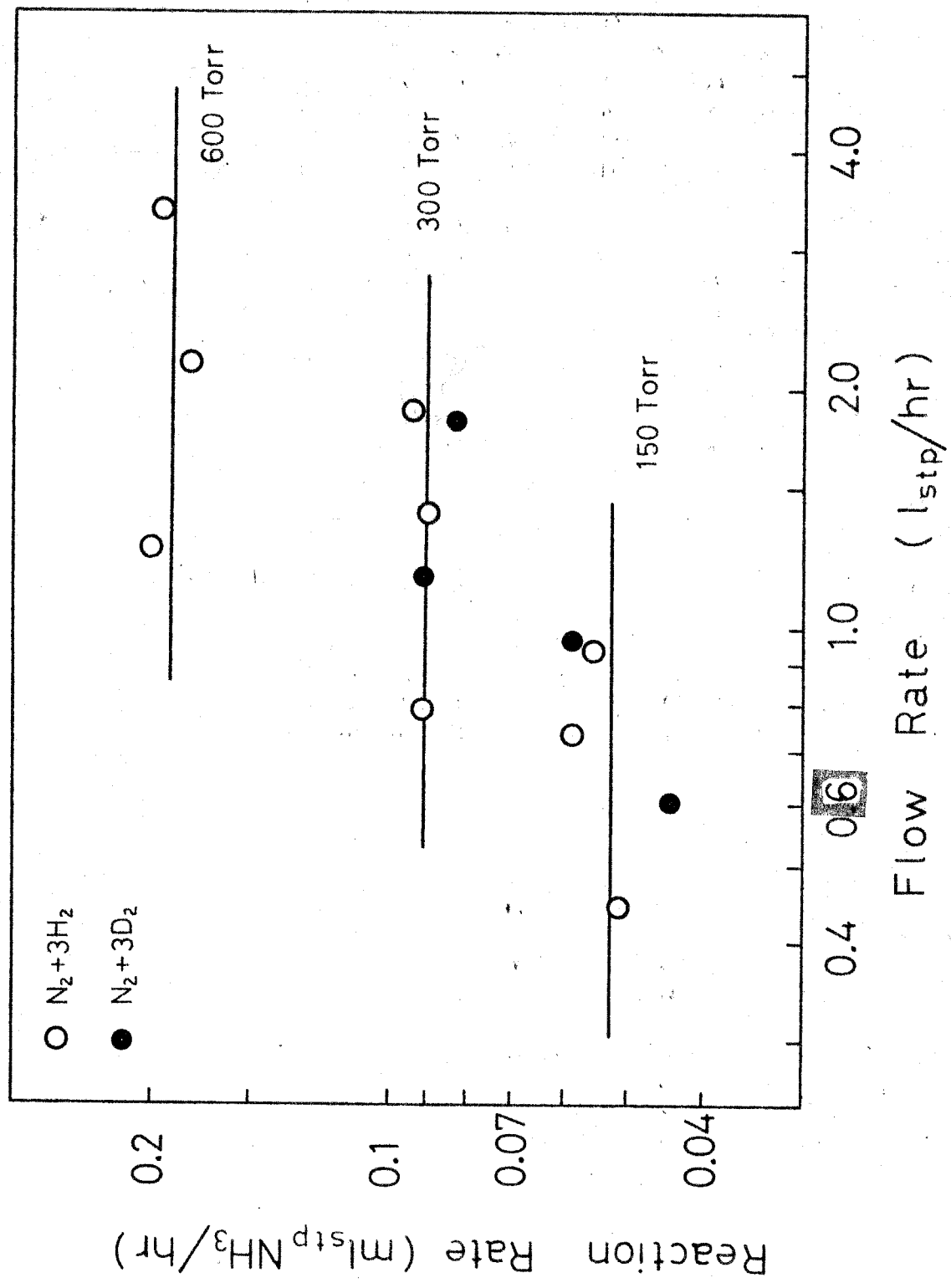


図 401 Ru 触媒 (Cat. A) による合成速度測定結果 (346°C) 図中の数字は全圧を示す。

こゝで次の実験に進む前に原料ガスを除き、触媒を  $346^{\circ}\text{C}$  で 3 時間真空排気した。次に軽水素系の原料ガスを入れて同じ温度で速度測定を行ったところ、活性が半分以下になった。これは Cat. A がシントリングを起こしたものと考へて、これ以後真空排気を行なわれないようにした結果、活性低下はなかつた。真空排気により起こるシントリングが反応ガスの存在により防止されることは、鉄及びニッケルフィルムについて報告されている。<sup>402)</sup> シントリングを起こした以後の状態の触媒を Cat. B とした。

Cat. B による合成反応は反応温度  $346 \sim 410^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $300 \sim 600 \text{ mmHg}$  の条件で流量と色々変へ、又同位体も変へて実験を行った。こゝでは色々な反応条件にきまりを持たず、順番もなく、任意の順番で行つた。その結果多少のばらつきはあるが反応速度は温度と全圧のみによつてきまり、実験の順番や流量、水素同位体に關係のないことがわかつた。図 402 に Cat. B による反応の流量依存性及び同位体効果を示す。

次に Cat. B の実験で、各温度での全圧  $600 \text{ mmHg}$  での実

401) 分解反応の研究はいくつかなされてあり、それを次に示す。

S. Kiperman, Zhur. fiz. Kim., 21, 1435 (1947)

A. Amano and H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 76, 4201 (1954)

S. R. Logan and C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 56, 144 (1960)

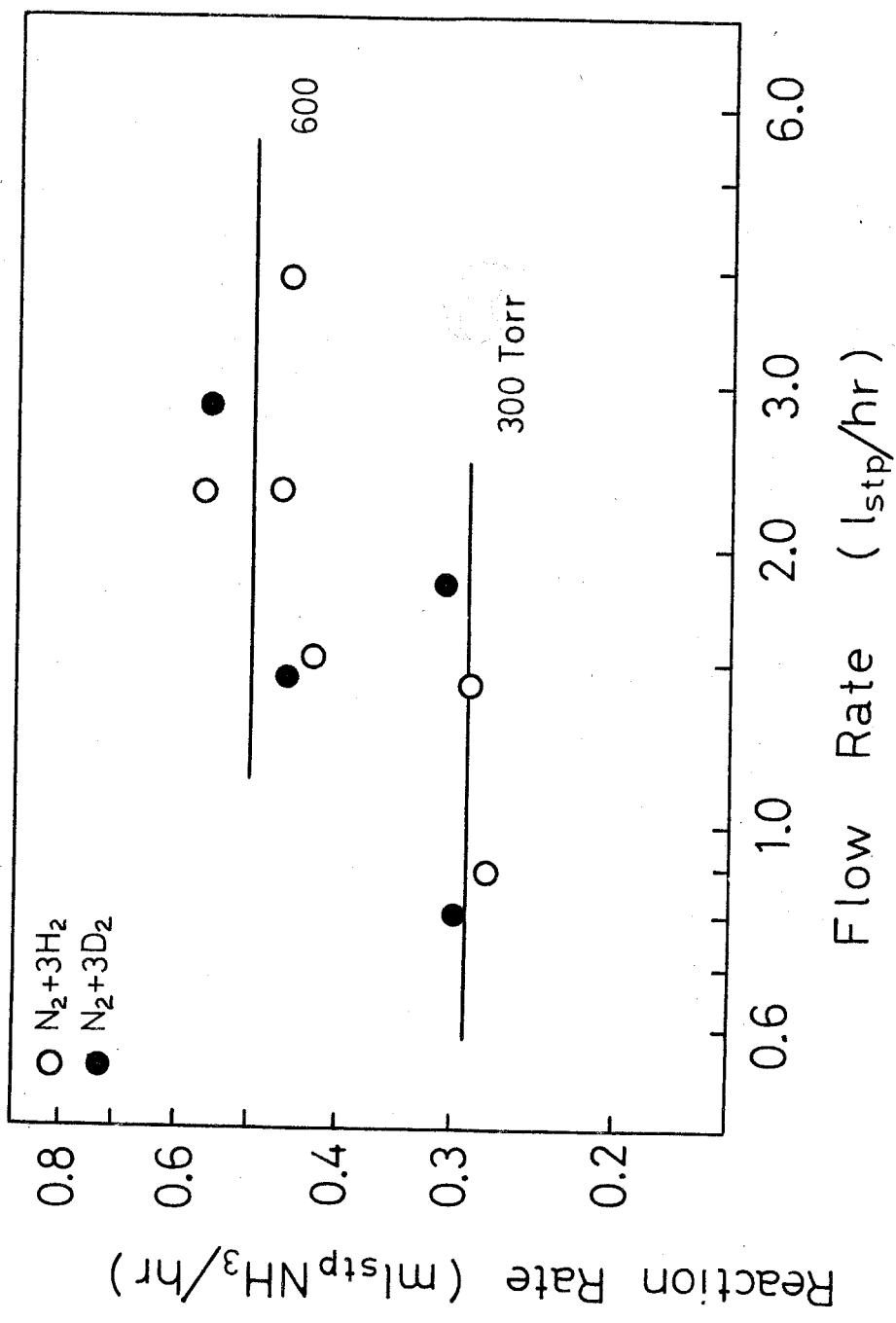


図 402 Ru 触媒 (Cat. B) による合成速度測定結果 (410°C)  
図中の数字は全圧を示す

験値の軽水素系、重水素系も含めた平均値を求め、それを三つの温度についてアレニウスプロットしたものを 図403 に示す。この図から活性化エネルギーとして  $24.0 \text{ kcal/mol}$  が求められる。

次に  $346^\circ\text{C}$  の Cat. A と  $410^\circ\text{C}$  の Cat. B による反応の圧力依存性を 図404 に示す。これから反応速度は全圧に  $0.95$  次、ほぼ1次であることがわかる。一方 Cat. B により  $410^\circ\text{C}$  で窒素分圧を一定に保ち、水素圧の依存性を測定した。この結果も 図404 に一緒に示した。これから水素圧にはゼロ次であることがわかる。流量の依存性がないことは、生成アミノニアの分圧に依存しないことであるから、反応速度は結局、窒素圧の1次に比例することになる。

以上の結果から速度式として

$$R = k P_{N_2} \quad (402)$$

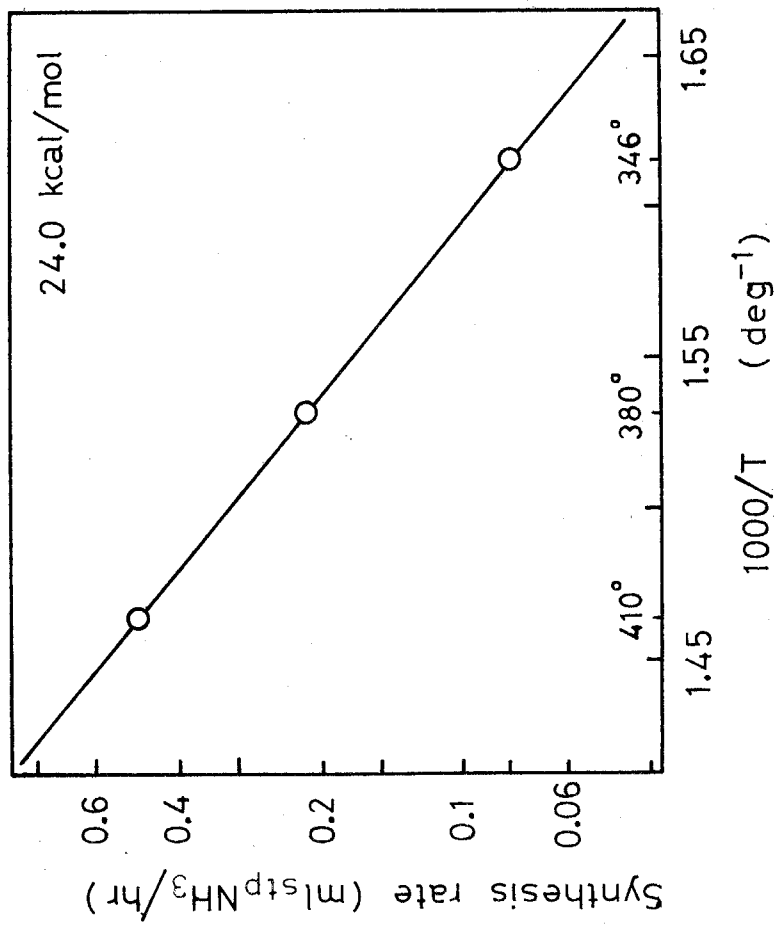
が得られ、 $k$  の活性化エネルギーとして  $24.0 \text{ kcal/mol}$ 、 $k_H = k_D$  であることがわかった。これは式401 の中で分母

402) Beeck, Smith and Wheeler, Proc. Roy. Soc. A, 127, 62 (1940)

Gundly and Tompkins, Trans. Farad. Soc., 53, 218 (1957)

Klemperer and Stone, Proc. Roy. Soc. A, 243, 375 (1957)

Porter and Tompkins, Proc. Roy. Soc., A, 217, 544 (1953)



4 図 3. Ru 触媒 (Cat B) による NH<sub>3</sub> 合成速度の Arrhenius plot.  
 N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>+3D<sub>2</sub> の各種流量の測定値を平均したものの、  
 全圧 600 Torr.

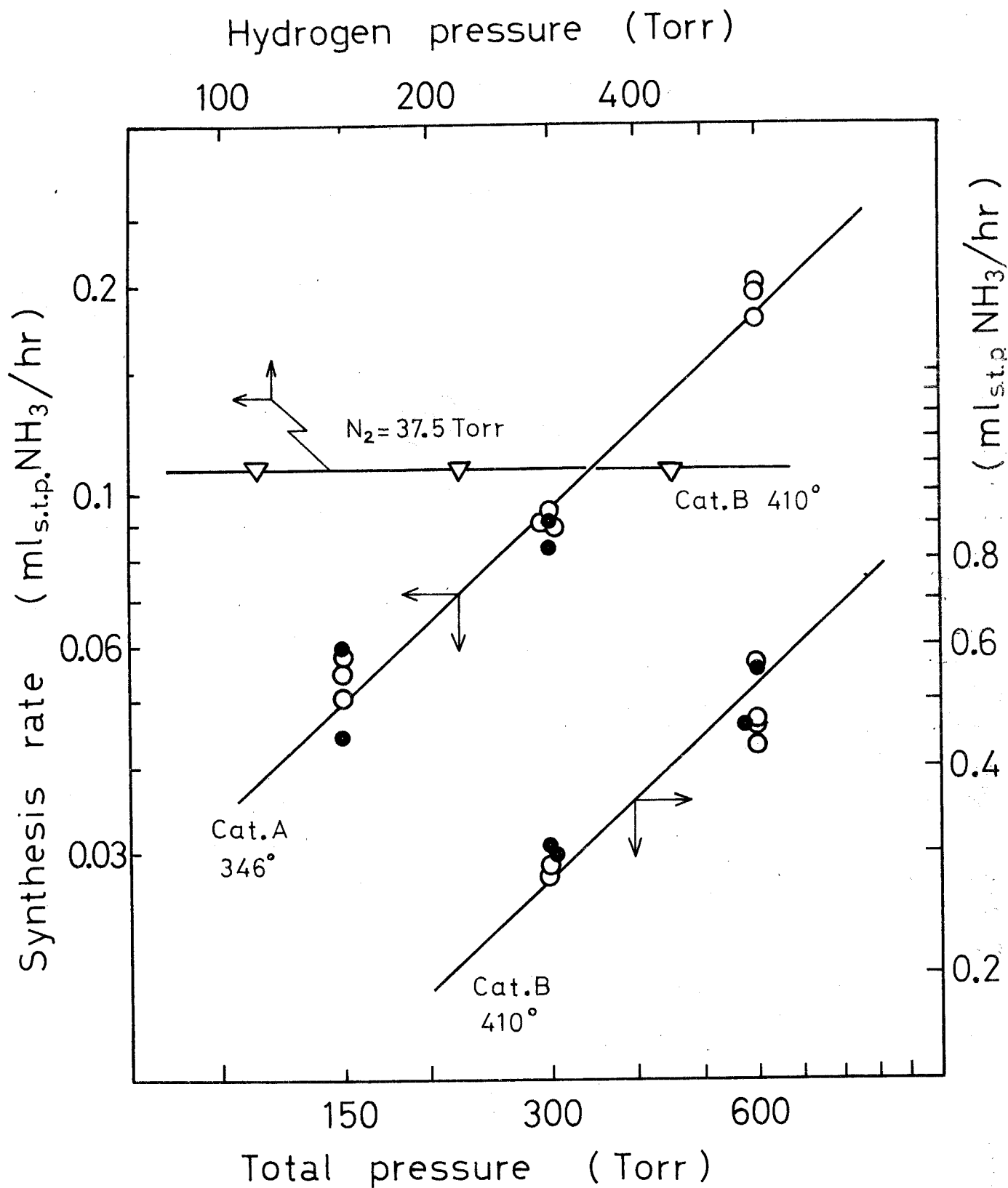


図 404 Ru 触媒による反応速度の圧力依存性。

○ は  $N_2 + 3H_2$ , ● は  $N_2 + 3D_2$  の Data. 実線は全圧に 0.95 次と仮定して引かれたもの. ▽ は  $N_2 = 37.5$  Torr で水素圧を変えたもの

の  $K P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5}$  が 1 に対して無視し得る程小さくなった特別の場合と考えることができる。非促進鉄の場合には、同じ条件でも  $K P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5}$  が無視できないことを考えると、ルテニウム触媒による  $K$  は鉄触媒の場合より小さいと判断できる。この触媒による  $\text{NH}_3$  合成の反応機構は、阻害する吸着種の存在のない触媒表面への窒素の解離吸着が律速段階であると言つておくことができる。鉄やモリブデンの場合に同位体効果があった事實は、速度式の阻害項により同位体効果が生じたことを裏付けることになる。

### $^{15}\text{N}$ トレーサーによる律速段階の決定

前述した速度式の考察から、窒素の化学吸着が律速段階であることはまちがいないと思われるが、ここで合成中の  $^{15}\text{N}$  の交換反応（いわゆる化学量数決定法）を用いてこれを確かめてみた。

実験法、分析法は前章に示したものとほぼ同じである。ここでは  $^{30}\text{N}_2 - 18.1\%$ ,  $^{29}\text{N}_2 - 16.5\%$ ,  $^{28}\text{N}_2 - 65.4\%$  の窒素とその 3 倍量の水素により合成反応を行い、その途中で原料ガスをサンプリングして窒素の同位体分析を行ったものである。サンプリングの量は反応系体積 (360 ml) の 0.3% に当る。

マスマイフィルターによる分析は、一つのサンプルについて3回行ないその平均値を分析値とした。この場合測定誤差は $\pm 0.1\%$ 以内である。触媒はCat. Bを用いた。

345°C と 410°C での実験結果を 図405 に示す。345°C の場合は100時間全圧が257 から 223 mmHg まで減少するが、この間に窒素の同位体組成はほとんど変化しない。一方これを410°C にして136 時間反応を続けると全圧がほぼ半分に減少し、この間に次表のような同位体組成の変化がみられる。

表401. 410°C の合成反応中の窒素同位体変化

時間 (hr)	$^{28}\text{N}_2$ (%)	$^{29}\text{N}_2$ (%)	$^{30}\text{N}_2$ (%)	全圧 (Torr)
0	65.4	16.5	18.1	223
66	64.6	17.1	18.3	158
136	64.1	17.4	18.5	116

この表からわかるように  $^{29}\text{N}_2$  の増加と同時に  $^{30}\text{N}_2$  もわずかに増加している。この事実は  $^{28}\text{N}_2 + ^{30}\text{N}_2 \rightarrow 2 ^{29}\text{N}_2$  の交換反応の他に、合成反応に於る  $^{15}\text{N}$  同位体効果に基づく  $^{30}\text{N}_2$  濃縮が起っていることを示す。そこで交換反応と  $^{15}\text{N}$  同位体効果も同時に考察して、次のような解析を行った。

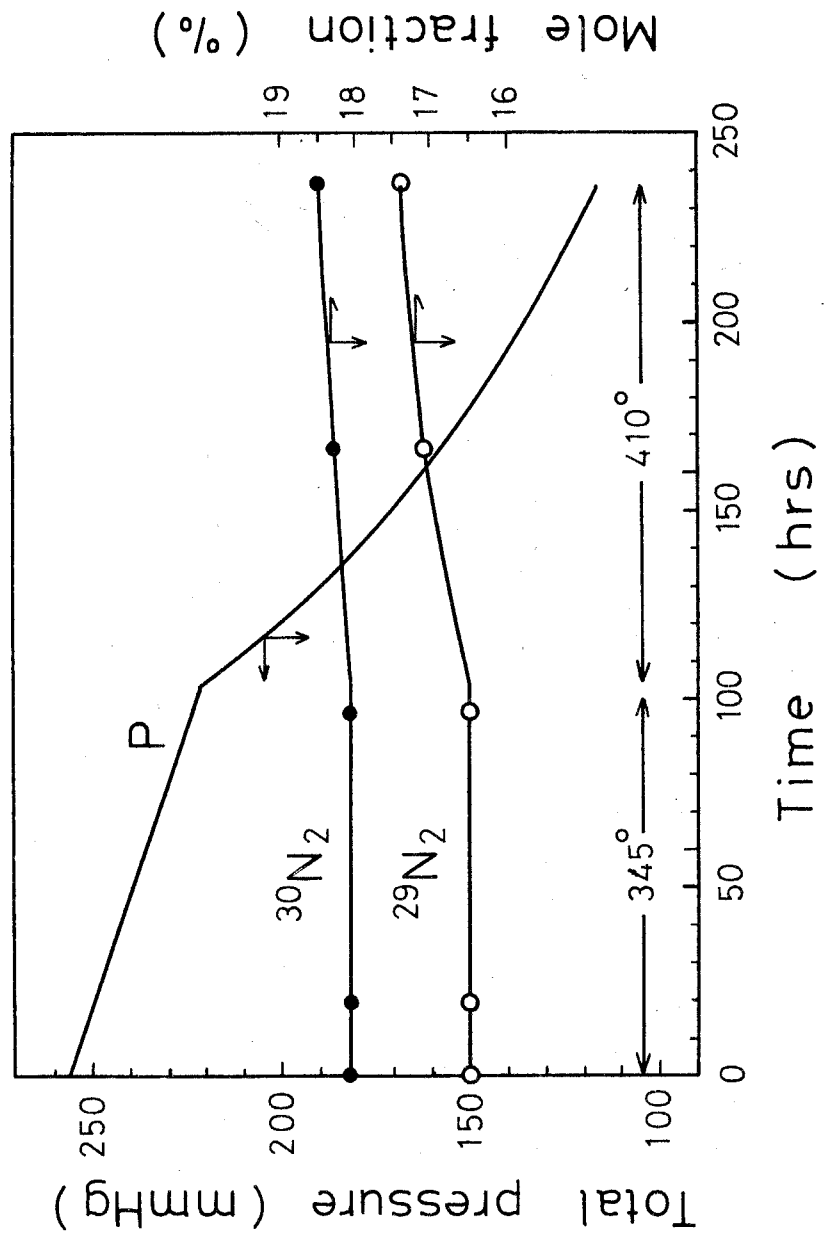
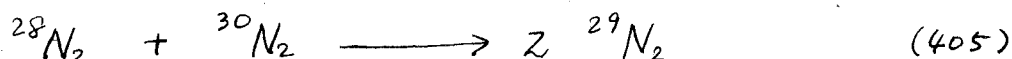


図 405.  $^{15}\text{N}$  を含む原料ガス ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ) による実験. 原料窒素同位体の  
 時間変化と全圧 P の変化. 反応系体積 360 ml

今、式 405 の交換反応に基づく  $^{29}\text{N}_2$  の生成速度を  $2r(t)$  mol/hr とした時、合成反応による窒素の消費がなければ窒素分子同位体の増減は式 406 のように表わせる。



$$-\frac{d}{dt}(^{28}\text{N}_2) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(^{29}\text{N}_2) = -\frac{d}{dt}(^{30}\text{N}_2) = r(t) \quad (406)$$

ここで  $(^{28}\text{N}_2)$ ,  $(^{29}\text{N}_2)$ ,  $(^{30}\text{N}_2)$  は夫々  $^{28}\text{N}_2$ ,  $^{29}\text{N}_2$ ,  $^{30}\text{N}_2$  のモル数である。

アンモニア生成による窒素消費速度は窒素圧の一次に比例することがわかっていいるが、反応系体積が一定なのでこれは窒素のモル数に比例することになる。夫々の窒素分子同位体についてその窒素消費速度定数を  $k_{28}$ ,  $k_{29}$ ,  $k_{30}$  とすれば、窒素分子同位体の変化は次のように表わすことができる。

$$\frac{d}{dt}(^{28}\text{N}_2) = -k_{28}(^{28}\text{N}_2) - r(t) \quad (407)$$

$$\frac{d}{dt}(^{29}\text{N}_2) = -k_{29}(^{29}\text{N}_2) + 2r(t) \quad (408)$$

$$\frac{d}{dt}(^{30}\text{N}_2) = -k_{30}(^{30}\text{N}_2) - r(t) \quad (409)$$

さて、合成反応に窒素同位体効果がある場合、これは小さいので窒素分子同位体の速度定数間の関係は次のように近似できる。

$$\frac{k_{28}}{k_{29}} = 1 + u, \quad \frac{k_{30}}{k_{29}} = 1 - u \quad (410)$$

$u$  は同位体効果を表わすパラメーターで 1 に較べて十分小さいものである。窒素分子のモル数を  $V$ , 窒素分子同位体のモル分率を夫々  $f_{28}$ ,  $f_{29}$ ,  $f_{30}$  とすると次の関係がある。

$$({}^{28}\text{N}_2) = f_{28} V, \quad ({}^{29}\text{N}_2) = f_{29} V, \quad ({}^{30}\text{N}_2) = f_{30} V \quad (411)$$

式 410, 411 と式 407, 408, 409 に代入すると次のようになる。

$$\frac{f_{28}}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{df_{28}}{dt} = -k_{29} (1+u) f_{28} - \frac{r(t)}{V} \quad (412)$$

$$\frac{f_{29}}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{df_{29}}{dt} = -k_{29} f_{29} + \frac{2r(t)}{V} \quad (413)$$

$$\frac{f_{30}}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{df_{30}}{dt} = -k_{29} (1-u) f_{30} - \frac{r(t)}{V} \quad (414)$$

この三つの式の中で  $k_{29}$ ,  $u$ ,  $r(t)$  以外は測定できるデータであり、従って  $k_{29}$ ,  $u$ ,  $r(t)$  は求めることができる。

まず  $k_{29}$ ,  $r(t)$  を消去すると

$$u \frac{d \ln V}{dt} - \frac{1 + u(f_{28} - f_{30})}{(f_{28} + f_{30}) - (f_{28} - f_{30})^2} \frac{d}{dt} (f_{28} - f_{30}) = 0 \quad (415)$$

が得られる。 $u(f_{28} - f_{30})$  の項は 1 に対して小さいので無視

し、表 401 のデータを用いて 136 時間の積分をすると  $u = 0.042$

と計算できる。次に式 412, 413, 414 から  $k_{29}$ ,  $u$  を消去す

ると

$$\frac{df_{29}}{dt} + \frac{f_{29}(f_{28} - f_{30})}{(f_{28} + f_{30}) - (f_{28} - f_{30})^2} \frac{d}{dt}(f_{28} - f_{30}) = \frac{2r(t)}{V} \quad (416)$$

が得られる。表 401 のデータを用いて両辺を積分すると

$$\int_0^{136} \frac{2r(t)}{V} dt = \underline{0.007} \quad (417)$$

が求められる。これは  $^{15}\text{N}$  同位体効果のない場合の  $f_{29}$  の増加に対応するものである。

以上の解析から  $k_{28}/k_{30} = \underline{1.08}$  の同位体効果があり、136 時間のこの実験の間に交換反応 (式 405) に基づく  $^{29}\text{N}_2$  のモル分率増加は 0.7% であることがわかった。

一方、交換反応により増加する  $^{29}\text{N}_2$  モル分率の増加は、前章で示したように律速段階を仮定することによって計算できる。こゝでも前章で示した式 309 が用いられる。

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{r-1}{V} [2x(1-x) - z] \quad (309)$$

$z$  は同位体効果のない場合の  $^{29}\text{N}_2$  モル分率であるが、右辺の  $z$  はほぼ一定値とみなし 0.17 を用いる。ルテニウム触媒上での吸着窒素量は少いので吸着層の  $^{15}\text{N}$  原子分率  $x$  は原料ガスと同じとみなして  $x = 0.264$  を用いた。生成アノモニア

の平衡に対する転化率  $\eta$ , 窒素消費速度  $R_s$  などの時間変化は 図 406 に示す如くである。

こゝでも前章と同様に窒素の解離吸着が律速の場合と、窒素の解離とその水素化の両方に反応が律せられている可能性を考へ、次に示す二つの場合について式 309 の積分を行った。

$$\langle a \rangle \quad \nu = 1.0$$

$$\Delta F_1 = \Delta F$$

$$r_{-1} = \eta^2 r_{+1} \doteq \eta^2 R_s$$

$$\langle b \rangle \quad \nu = 1.33 \quad (403)$$

$$\Delta F_1 = \frac{1}{2} \Delta F$$

$$r_{-1} = \eta r_{+1} \doteq \eta R_s$$

その結果、実験を行った 136 時間期待される  $^{29}\text{N}_2$  のモル分率増加は

$$\langle a \rangle \quad 0.96 \quad \%$$

$$\langle b \rangle \quad 3.7 \quad \%$$

と計算された。水素化過程律速の増場合は更に大きな変化が予想される。さて  $\langle a \rangle$  の場合の 0.96 % は、この実験のデータ解析から得られた値 0.7 % と良い一致を示し、この反応の律速段階は窒素の解離吸着であることが確かめられた。

同様な計算を  $345^\circ\text{C}$  のデータについて行くと、 $\langle a \rangle$  の場合に期待される  $^{29}\text{N}_2$  の 100 時間の変化量は 0.0006 % と計算さ

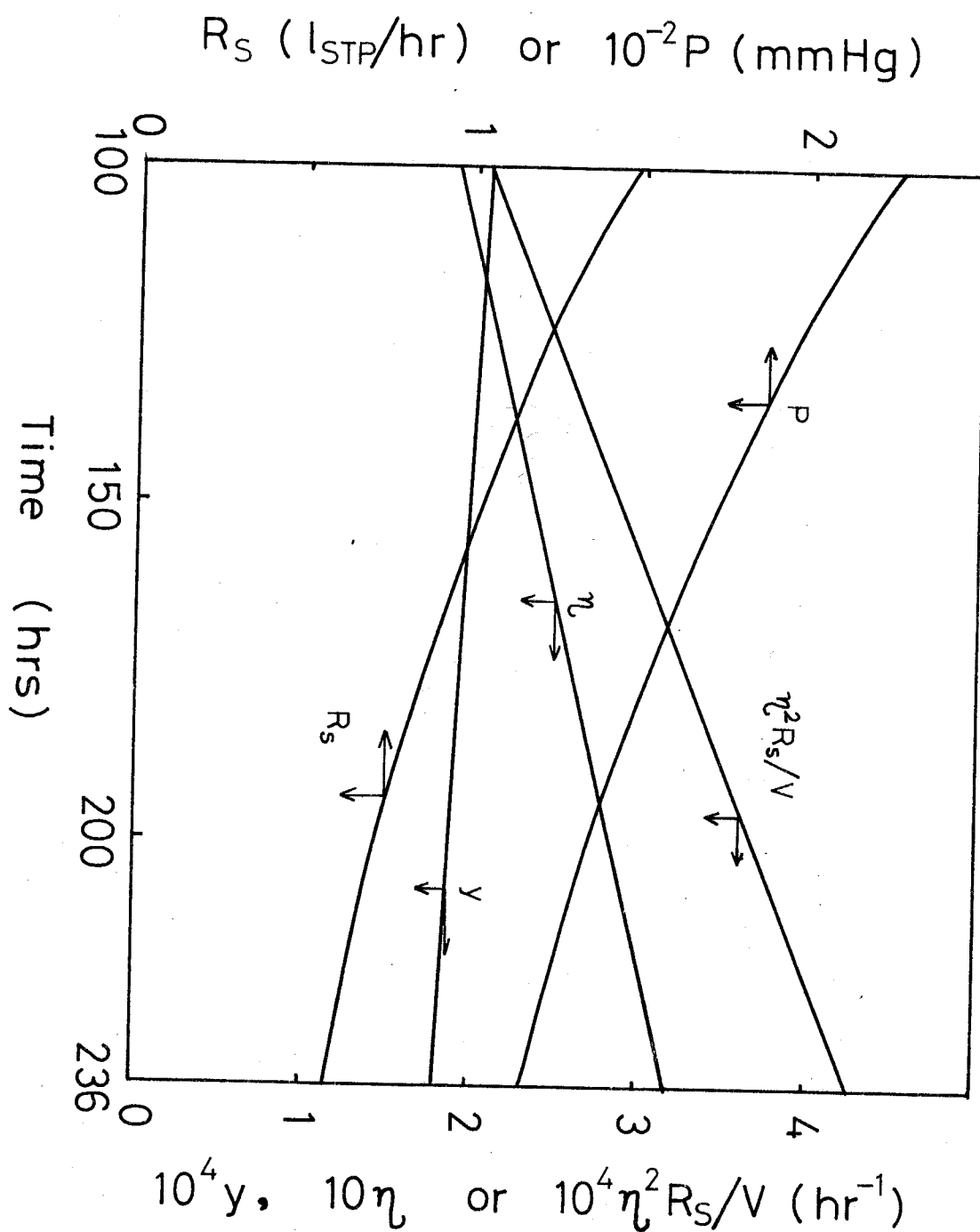


図 406. 図 405 の後半 (410°C) の実験の解析

$R_S$  (アンモニア合成速度)<sup>の2倍</sup>,  $P$  (全圧),  $y$  (出口アンモニア濃度)

$\eta$  (平衡に対する生成アンモニア転化率),  $V$  (反応系の窒素体積 l<sub>STP</sub>)

れる。これは観測できない値であり、図405に測定された無変化の事実と一致している。

### 窒素解離吸着の同位体効果

これまで述べて来たように、ルテニウム触媒によるアンモニア合成反応は、阻害吸着種の存在しない表面上への窒素の解離吸着が律速段階となって反応が進行し、その活性化エネルギーは  $24.0 \text{ kcal/mol}$  であることがわかった。又上で解析したようにこの過程には窒素同位体効果が存在し、<sup>404)</sup> この値は  $410^\circ\text{C}$  で次のようなものである。

$$\frac{k_{28}}{k_{30}} = 1.08$$

この値が適当なものかどうかを判断する厳密な理論は今のところない。ここでは Melander<sup>405)</sup> の用いたゼロ点エネルギー差による最も簡単なモデルを用いて計算してみる。 $^{28}\text{N}_2$  及び  $^{30}\text{N}_2$  の伸縮振動数及び質量数を夫々  $\nu_{28}$ ,  $\nu_{30}$  及び  $m_{28}$ ,  $m_{30}$  とすると次のようになる。

$$\frac{k_{28}}{k_{30}} = \exp\left[\frac{hc}{2kT}(\nu_{28} - \nu_{30})\right] \quad (418)$$

$$\frac{\nu_{28}}{\nu_{30}} = \left(\frac{m_{30}}{m_{28}}\right)^{1/2} \quad (419)$$

こゝで  $\nu_{28} = 2331 \text{ cm}^{-1}$  として  $410^\circ\text{C}$  での同位体効果を計算すると  $k_{28}/k_{30} = \underline{1.089}$  となる。実際の同位体効果はこの理論より小さくなるのが普通であり、解析から求めた値  $1.08$  は理論値に近く、少し大きすぎるようにみえる。

他の反応で窒素同位体効果を研究した例<sup>に</sup>次のものがある。Seltzer, Mylonakis<sup>406)</sup> はエチルベンゼン中の azobis- $\alpha$ -phenylethane ( $\phi \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HCN} = \text{NCH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \phi$ ) の熱分解反応で  $k_{14}/k_{15} = 1.023$  ( $105^\circ\text{C}$ ) となることを報告し、Brown, Drury<sup>407)</sup> は苛性ソーダ溶液中での  $\text{Fe(II)}$  イオンによる硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の還元反応で  $k_{14}/k_{15} = 1.057$  ( $110^\circ\text{C}$ ),  $1.075$  ( $25^\circ\text{C}$ ) となることを報告している。これ等は比較的低温での実験結果であり式 418 から得られる理論値よりずっと小さい。

403) M. I. Temkin, Dokladi Acad. Nauk (USSR), 152, 156 (1963) によると二つ以上の素反応に自由エネルギーがかかる場合の化学量数は  $\nu_{\text{obs}} = \frac{\sum \nu_i \Delta F_i}{\sum \Delta F_i}$  で与えられる。

404) J. T. Kummer and P. H. Emmett, J. Chem. Phys., 19, 289 (1951) によると一重及び二重促進鉄上の窒素交換反応 ( $500^\circ, 450^\circ\text{C}$ ) に於て窒素同位体効果のあることが示されている。

405) L. Melander, "Isotope Effects on Reaction Rates", Ronald Press, N. Y., (1960) p. 20, Eq (2-10)

406) S. Seltzer and S. G. Mylonakis, J. Am. Chem. Soc., 89, 6584 (1967)

407) L. L. Brown and J. S. Drury, J. Chem. Phys., 46, 2833 (1967)

一方この実験の場合に大きな $^{15}\text{N}$ 同位体効果を持つことは、この反応では窒素の解離がそのまま律速段階であること考えらるる上、示した文献値より大きくなる可能性は十分ある。Kummer, Emmett<sup>404)</sup>も $450^\circ, 500^\circ\text{C}$ で窒素吸着に同位体効果がみられることを報告している。いずれにしても正確な値は次の研究まで待たなければならない。

しかしながら窒素同位体効果の値に測定誤差が大きく効いているからといって、律速段階の結論には変わりがないと考えられる。というのは $^{30}\text{N}_2$ の測定値に誤差があり、同位体効果をもっと小さいと計算されたとしても $^{29}\text{N}_2$ のモル分率の変化は $0.7 \sim 0.9\%$ と解析され、理論値 $0.96\%$ と大差ないからである。これに較べて律速段階が二過程にわたる(2)の場合に期待される値 $3.7\%$ の変化は、測定誤差によつては考えられない程大きく離れているからである。

## 4-4 第4章のまとめ

担体付ルテニウム触媒を用いて  $346^{\circ}\sim 410^{\circ}\text{C}$ 、全圧  $150\sim 600\text{ mmHg}$  でアンモニア合成反応を行い、圧力依存性、重水素同位体効果、 $^{15}\text{N}$  トレーサー研究などを行った。この触媒は真空加熱によってシンタリングを起こし易いが反応ガスが存在する条件下では安定である。 $^{15}\text{N}$  トレーサーを用いた研究から、この触媒上でも窒素の解離が律速であることが確かめられた。又、動力学的研究から反応速度式  $r = k P_{\text{N}_2}$  が得られ、水素、重水素による速度の違いはなかった。このことから、この触媒による反応機構は、阻害吸着種の存在しない触媒表面上への窒素の解離吸着が律速段階として進み、その活性化エネルギーは  $24.0\text{ kcal/mol}$  であることがわかった。一方この触媒による反応で重水素逆同位体効果が存在しないことは、阻害吸着種が存在しないためであり、第2、3章での逆同位体効果の理論を裏付けることになった。アンモニア合成の実験ではじめて窒素同位体効果が観測され、その大きさが議論された。

## 第5章 総括的考察

### 同位体効果

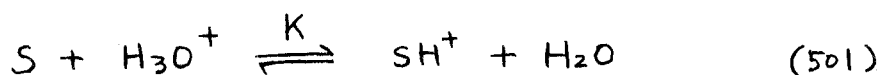
同位体効果は反応機構を調べるためにしばしば用いられる。  
 同位体効果の理論<sup>501)</sup>によれば、用いた同位体を含む結合の切断  
 生成の関与する素反応は軽い同位体の方が必ず速い。<sup>502)</sup> もし全  
 反応に同位体効果が現われる場合には用いた同位体を含む結合  
 reaction  
 の切断生成の関与する素反応が律速段階<sup>503)</sup>となければならぬ。  
 この原理を用いて多くの化学反応の機構が今までに解明されて  
 来た。均一系の反応機構の研究には一般的な手法となっている。  
 近年になって不均一触媒反応の研究にも用いられるようになり、  
 これによって成果を挙げた例がいくつかある。

一方、重い同位体による方が速く反応する場合もあるが、  
 これは素反応に於る効果でなく、必ず全反応の速度式の中に同  
 over-all reaction  
 位体効果を含む平衡定数が入ってくる場合である。平衡定数は

501) L. Melander, "Isotope effects on reaction rate" Ronald Press (1960)  
 K. B. Wiberg, Chem. Revs., 55, 713 (1955)  
 湯川泰秀, "理論有機化学" 化学同人 (1963) p. 41  
 大饗茂, 化学, 20, 3 (1965)

502) 例外は非常に特殊な反応条件の場合に限られ、かつその効果はすこぶる小さい。  
 T. Blades, Can. J. Chem., 39, 1401 (1961)  
 B. S. Rabinovitch, D. W. Setser and F. W. Schneider, Can. J. Chem. 39, 2609  
 E. W. Schlag and B. S. Rabinovitch, J. Am. Chem. Soc., 82, 5996 (1960) (1961)

どちらの同位体に有利になるかは一概に決まらず、反応系によつては重い同位体の方が反応に有利になるように作用する場合があるからである。例えば酸触媒反応の溶媒同位体効果はこの例であり、逆同位体効果の大きさを調べることによつて予備平衡にある中間体分子の性質が調べられるのである。<sup>504)</sup> この場合反応式は次のように進み



速度式は

$$r = k[SH^+] = kK \frac{[S][H_3O^+]}{[H_2O]} \quad (503)$$

と表わすことができ、みかけの速度の同位体効果は  $\frac{k_H K_H}{k_D K_D}$  となる。  $k_H/k_D > 1$  であるが式501の平衡は同位体により大きく違い、  $K_D/K_H$  の方が  $k_H/k_D$  より大きいため逆同位体効果として現われることになる。

この研究で調べられた逆同位体効果は予備平衡の定数によ

503) J.R. Gutmann, *Int. J. Appl. Radia. Isotopes* 7, 186 (1960)

S. Z. Roginsky; 3rd Congress on Catalysis, 2, 939 (1964)

G. M. Schwab, A. M. Watson, *Trans. Farad. Soc.* 60, 1833 (1964)

C. R. Adams and T. J. Jennings, *J. Cat.*, 2, 63 (1963)

504) P. Gross, et. al., *Trans. Farad. Soc.* 32, 877 (1936)

E. L. Purlee, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 263 (1959)

C. G. Swain, F. F. W. Bader, E. R. Thornton, *Tetrahedron*, 10, 200 (1960)

C. G. Swain, E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3884 (1961)

P. Saloma, L. L. Schaeleger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 86 1 (1964)

るものではないが、阻害項の平衡定数によるものであることが明きらかとなった。触媒反応特有の吸着現象のためにまれにみえる大きな逆同位体効果が現われたことは興味深い。

### 水素化過程律速の可能性

田丸<sup>505)</sup>は二重促進鉄上にあらかじめ吸着させた窒素を循環水素と反応させ、生成アンモニアをトラップしてその速度を詳しく調べた。これによると水素化速度は合成速度と同程度の速さであり、この速度は次に示すように窒素の吸着量と水素の圧のみによることがわかった。この式の導出の基礎となるデータを図501, 502に示す。

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = C P_{\text{H}_2} \exp[\gamma N(a)] \quad (504)$$

又この速度は重水素系の方がずっと速いこと ( $C_D > C_H$ )、 $C$ の活性化エネルギーはおよそ  $3.2 \text{ kcal/mol}$  であることが報告されている。田丸は尾崎等<sup>506)</sup>が得られた合成反応の逆同位体効果は、こゝで得られた結果から吸着窒素の水素化の過程によって生じたものと説明した。即ち二重促進鉄上での合成反応は吸

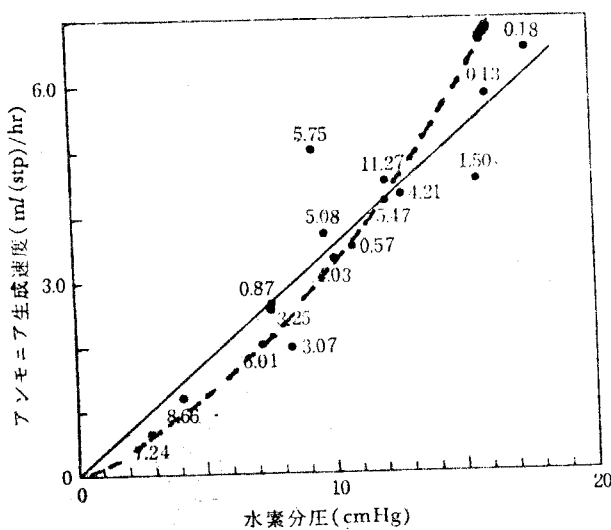
505) K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Jap., 37, 771 (1964)

K. Tamaru, 3rd Congress on Catalysis 665 (1964) Amsterdam

K. Tamaru, Adv. Catalysis 15 (196)

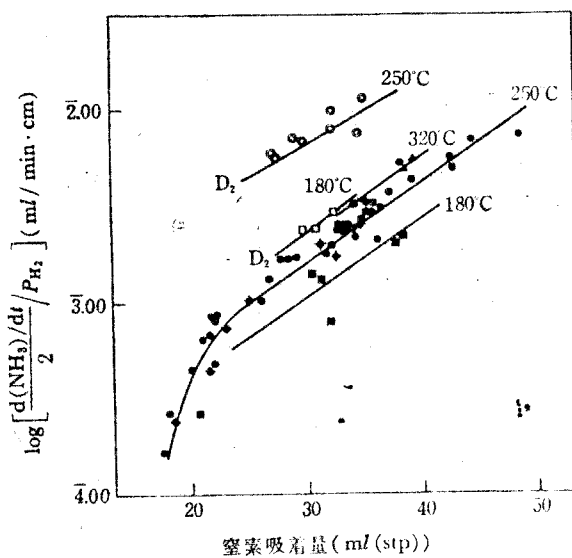
田丸謙二, 日本化学雑誌 87, 1007 (1966)

506) A. Ozaki, S. H. Taylor and M. Boudart, Proc. Royal. Soc., A 258, 47 (1960)



図中の数字は窒素分圧 (cmHg) を示す。  
 $N(a) = 33 \sim 37 \text{ ml (stp)}$

501 ~~図~~ 吸着窒素と水素との反応によるアンモニア生成速度と水素分圧との関係 (250°C)



$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = C P_{\text{H}_2} \exp(\gamma N(a))$$

502 ~~図~~ 吸着窒素の水素添加によるアンモニア生成速度と窒素吸着量との関係 (250°C)

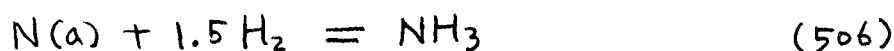
窒素の水素化が律速段階となると考えたのである。<sup>507)</sup>

まず第一にこれは同様な触媒で Mars 等<sup>132)</sup> や田中<sup>133)</sup> が研究した化学量数法によると律速段階は窒素の解離吸着だという結論に反する。しかもこの過程の活性化エネルギー  $3.2 \text{ kcal/mol}$  はふつうの合成反応で得られる値 (約  $20 \text{ kcal/mol}$ ) より著しく小さく、律速段階になるのは無理なように思える。又既に示したように律速段階の素反応に於て重水素の方が数倍も速くなることは理論的に全く理解できないものである。

それではどうしてこのような現象が観察されたのであろうか。実はこゝで得られた速度式 504 の形は、この研究の第3章で示した窒化モリブデンの水素化反応の速度式 318 とよく似ていることがわかる。田丸のデータ 図 501 を検討し直すと、この速度式は水素圧の 1 次でなくむしろ 1.5 次とみた方が適當であることがわかる。1.5 次の曲線を 図 501 中に実線で示す。速度式は次式の如く整理でき、これは式 318 と全く同

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = C P_{\text{H}_2}^{1.5} \exp[\gamma N(a)] \quad (505)$$

い形になる。即ちこの場合も式 506 のようなアンモニアの平



507) E. K. Rideal, "Concepts in Catalysis" Academic Press 1968 p. 123

衡量を測定していると考えられる。この過程が平衡になっていることは逆同位体効果の大きさによっても理解できる。図 502 でデータの多い  $250^{\circ}\text{C}$  の同位体効果は  $C_D/C_H = 4.6$  であるのに対し、式 506 の平衡定数の比から理論値として  $5.3$  ( $250^{\circ}\text{C}$ ) が得られ、これらは良い一致をしている。即ちこの水素化の過程が平衡~~に~~なっていると考えればこれ等の現象は理解できるのである。<sup>508)</sup> 窒素との親和力の大きなモリブデンの場合でさえ吸着窒素は水素やアンモニアと平衡になっていることを考えると、二重促進剤の場合もこの過程が平衡になっているのは当然と言える。

一方、このような状況を調べることは、反応中固体である主吸着種の構造を知る手がかりになると言える。合成反応を中断してガス相の窒素のみ除くことをすれば、吸着している中固体の水素化に於る水素圧の依存性を調べることによつて、水素化される主吸着種が  $N$  (1.5 次) であるか  $NH$  (1 次),  $NH_2$  (0.5 次) であるかがわかると思われる。

これまで示してきたように、普通実験が行われている条件

---

508) 但しこの実験では流量の依存性はないとしているが、真空系での流量測定の困難性から考えて、再検討の必要はありそうである。

ではモリブデンの場合も鉄の場合も水素化反応が律速段階と考えられる実験的根拠は何もないのである。しかしながら水素化反応が律速段階となる可能性が全くない訳ではない。田丸<sup>505)</sup>や Temkin<sup>509)</sup> が考察したように、反応温度が高い場合<sup>510)</sup>、水素分圧が低い場合、生成アンモニアの平衡転化率が著しく小さい場合にその可能性があると言えよう。たゞし今のところ、このような特殊な条件で水素化が律速になることを証明した実験はないと言ってよい。

### 分解反応

この研究に於て合成反応の速度は Langmuir 型速度式

$$R_s = \frac{k P_{N_2}}{(1 + K P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5})^2} \quad (507)$$

で表現することができた。この式で表現される反応機構は分解反応の場合次のように表現されなければならない。

$$R = \frac{k K^2 P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3}{(1 + K P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5})^2} \quad (508)$$

一方、分解反応の研究の多くは次のような Temkin の式で表わ

509) M.I. Temkin, N.M. Morozov and E.N. Shapatina, Kinet. i Kat., 4, 565 (1963)

510) N. Takezawa and I. Toyoshima, J. Phys. Chem., 70, 594 (1966)

されて来た。

$$R = k_e \left( K^2 \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha} \quad (509)$$

こゝで式 508, 509 の  $K$  は アンモニアの解離吸着  $\text{NH}_3 = \text{N}(\text{a}) + 1.5\text{H}_2$  の平衡定数である。<sup>511)</sup> 式 508 と 509 は  $K P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5}$  の大きさに応じて  $\alpha$  を選ぶことにより、殆んど同じ函数とすることができ、今まで式 509 で表わされて来たデータも式 508 で表わし直すことも可能と考えられる。この場合の同位体効果はやはり  $K$  によって生ずるが  $K_H > K_D$  であるため軽水素系の方が速く観測されるはずである。

分解反応の同位体効果は古い時代に Junger, Taylor<sup>512)</sup> と Barrer<sup>513)</sup> によって研究された。彼等はタンクステン上ではアンモニア圧にゼロ次であるのに正同位体効果があることを見出し、水素の切断が律速段階であると結論した。一方尾崎<sup>519)</sup> は理論的検討の結果、この場合は窒素の脱離が律速段階であつても主吸着種の平衡同位体効果によって軽水素系が速くなることを示した。しかしながらこの実験は  $950 \sim 1150^\circ\text{K}$ ,  $P < 1\text{mmHg}$  の条件で行われており、今まで検討してきた条件とは大きく違つて注意しなければならぬ。

511) ぶつうは  $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2(\text{a})$  の平衡定数  $K'$  を  $K^2$  の代りに用いてゐるが (仮想窒素圧に対応させざる限り) 違ひはない。

512) J. C. Junger and H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 57, 697 (1935)

513) R. M. Barrer, Trans. Farad. Soc., 32, 400 (1936)

## 速度定数の有効性

この論文では得られたデータから三つの速度式 (Temkin 式、 $NH$  又は  $N$  を主吸着種とする Langmuir 型の式) について電子計算機によってその定数を求め、それらの適合性を標準偏差  $S$  を用いて検討した。その理由は、この三つの式は良く似ているためどの式でも整理でき、その適合性の検討をグラフの上で眼と手によって行う場合は主観が入り易い、そのため適合性を示す数字を求めることにし、これを計算機で行ったのである。も一つの理由は、一つの式中の定数を決める際にも、二つの定数  $k$  と  $K$  は相互に依存し合い ( $K$  を大きくしても  $k$  も大きくすれば再びデータに合うようになる) 適用範囲に巾がある。それを一組決めるためには機械的に行う必要があったことである。

ここで述べた速度式の整理上の弱点は一般的なものであり、Kinetics の議論を常に釈然としないものにして来た。この研究で用いた機械的整理によって得られた結論は果してどの程度信用できるものであろうか。才二・三章では  $S$  の最も小さいものを最適のものとして選んだ式が各々の実験データを示す図中に実線で描かれた。この実線に対するデータのずれが実験誤差によるばらつきに見えたとすればこの式は正しいし、ある傾向を持ってずれているとすれば、実線の式より更に別の式が選ばれ

なければならぬ。実際には主吸着種  $N(a)$  の他に副吸着種  $NH(a)$  の共存する式が更に良く合っているであろうが、これはパラメーターも一つ増すことになり実験値のばらつきを考えるとあまり意味がない。 $NH(a)$  が少し共存する可能性もあるが、主吸着種を  $N(a)$  とした単純なモデルでほとんど問題なく表現できるようにみえる。次に、 $k$  と  $K$  の絶対値はあまり信用できないとしても、そのどちらか一方、例えば  $k$  を揃えた場合の同位体の  $K$  の比は揃えた  $k$  の値によってあまり変化しないこと、従って速度定数がルーズであっても  $K$  の同位体効果はより厳密な意味を持つてくることをつけ加えておく。この意味で第二章で行われた  $f_0$  を変えた場合の同位体効果の実験は、速度式の有効性をずっと回復させたところで反応機構を試したことになる。

この論文での速度式は  $^{15}N$  トレーサーの実験により反応機構とより親密に結びつけられている。鉄の触媒については田中により既に窒素の解離が律速であることが確かめられている。モリブデンヤルテニウムについても速度式の研究と同時にこの実験が行われ、窒素の解離律速が確かめられたことは、この論文での速度式をより有効なものにしていると言える。

既に述べたように速度定数の絶対値は有効性が小さいと言  
えるが、触媒作用として共通の意味を持つ解離吸着平衡定数 $K$   
の大きさのおよよその比較は可能である。この研究で得られた  
結果をまとめると次のようになる。 $K$ の値は軽水素系のもの  
を用いた。

触媒	非促進鉄	一重促進鉄	モリブデン	ルテニウム
$K$ ( $\text{atm}^{1/2}$ )	650*	280*	1900	小
反応温度( $^{\circ}\text{C}$ )	305	305	330	345~410

\*  $A_2 = \left(\frac{P}{3}\right)^{1.5} K$  から求めた。

ルテニウムは小さくて測定できなかったものである。金属によ  
る $K$ の大きさの順序は  $\text{Mo} > \text{Fe} > \text{Ru}$  であることは明か  
らかである。

## 触媒の不均一性

触媒表面が均一な挙動をしないことは一般的な事実であり、アンモニア合成反応の触媒についても認められている。<sup>514)</sup> それにもかかわらず実際の触媒反応が表面均一を仮定した Langmuir 型の速度式で示されることは多く、<sup>515)</sup> アンモニア合成反応の場合も多くの実験結果がこの型の式で整理できることを示している。<sup>136~138)</sup> これは実際に反応に使われる活性点はかなり均一なものであるためだろう。しかし普通の反応条件からずると離れた場合は強さの異なる活性点が使われる可能性がある。近藤<sup>516)</sup> によると、二重促進鉄上の  $\text{NH}_3$  合成に於て普通の実験条件では Langmuir 型速度式で整理されるものが、低温で  $\text{NH}_3$  生成量の非常に小さい領域ではこの式で整理できなくなるといふことが、活性の小さい時にも逆同位体効果が生ずることからわかった。これは表面の不均一性のために、阻害吸着種が予想より強くついているためと結論された。

Langmuir 型の速度式は理論的な取扱いをすることができるので実際の反応の解析はできるだけこの式の成立つ条件を選んで行おうのが好ましいと言える。

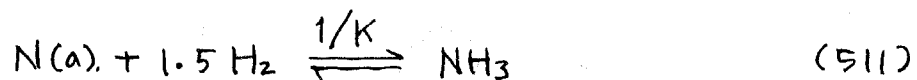
514) N. Takezawa, J. Phys. Chem. 70, 596 (1966). 竹沢暢恒, 触媒, 2, 17 (1966)

515) Y. Morooka and A. Ozaki, J. Am. Chem. Soc., 89, 5124 (1967)

516) 近藤常之, 昭和42年度東工大卒業研究論文

## 金属触媒によるアンモニア合成の反応機構

鉄、モリブデン、ルテニウムによるこれまでの研究によつて、この反応は窒素の解離吸着が律速段階であることが確かめられ、鉄及びモリブデンについてはこれを阻害する主吸着種は水素及び生成アンモニアと平衡にある窒素原子であることが示された。



これは次に示す Langmuir 型速度式で表わすことができた。

$$R = \frac{k P_{\text{N}_2}}{(1 + K P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5})^2} \quad (512)$$

窒素の解離吸着の速度定数  $k$  の活性化エネルギーは次のようであった。このうち鉄は二重促進鉄のもの<sup>506)</sup>を用いた。

Metal	Mo	Fe	Ru
E (kcal/mol)	~14	20	24

一方アンモニアの解離吸着熱は求めることはできなかつたが、解離吸着平衡定数  $K$  の大きさは  $\text{Mo} > \text{Fe} > \text{Ru}$  の順に小さくなることがわかった。

これ等の事實は表 501 に示す窒素に対する金属の性質と比較してみると興味深い。表 501 に示すように、大部分の元素は

表 501 窒素に対する元素の性質

IA	IIA	III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII B	IB	IIB	III A	IV A
<u>Li<sub>3</sub>N</u>	<u>Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub></u>									<u>BN</u>	<u>C</u>
15.7											<u>N</u>
<u>Na</u>	<u>Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub></u>									<u>AlN</u>	<u>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>
	39.9										
<u>K</u>	<u>Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>ScN</u>	<u>TiN</u>	<u>VN</u>	<u>Cr<sub>2</sub>N</u>	<u>Mn<sub>5</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>Fe<sub>4</sub>N</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>
	34.4		80.7	40.8	(105)	26.3	10.4				
<u>Rb</u>	<u>Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>YN</u>	<u>ZrN</u>	<u>NbN</u>	<u>Mo<sub>2</sub>N</u>	<u>Tc</u>		<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Cd</u>
	30.4		87.3	59	16.6						
<u>Cs</u>	<u>Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>CeN</u>	<u>HfN</u>	<u>TaN</u>	<u>W<sub>2</sub>N</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Pb</u>
	30.0		78.3	58.1	17						
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>Ac</u>	<u>Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub></u>	<u>UN</u>							
				80							

— Ionic nitride  
 ~~~~~ Covalent "  
 No mark Metallic "  
 (上の数字) 初期吸着熱 kcal/mol  
 下の数字 -ΔH<sub>0</sub> kcal/Me-atm  
 ▲ アニモニ合成に活性な触媒 (Catalysis III p184 57)

窒素と何らかの化合物を作るが IIA 族はイオン性の窒化物、  
 IIIA, B 族は共有結合性の窒化物を作るのに対して遷移金属は金  
 属性の窒化物を作る。これは窒素が金属格子の隙に入り込んだ  
 ものであって固溶合金とも言われる。この窒化物はその生成熱  
 データが示すように IV, V, VI, VII 族と右に進む程生成しにく  
 なる。VII, VIII 族は第四周期のものしか生成しない。数々の  
 窒素の初期吸着熱のデータもこれと同様の傾向を示す。

田中、田丸<sup>517)</sup> は気体の<sup>初期</sup>吸着熱は最高酸化物の金属原子当  
 りの生成熱 ( $-\Delta H^\circ$ ) と直線関係にあることを見出した。彼ら  
 はこれを窒素の吸着にも適用し、アンモニアの分解反応を  
 Temkin の式 (式 509) で表わした場合の指数  $\delta (=1-\alpha)$  を  
 $-\Delta H^\circ$  に対してプロットしたところ相関関係があることを見出  
 した。<sup>518)</sup> そのグラフを図 503 に示す。既に述べたようにこ  
 の  $\delta$  は式 508 の Langmuir 型速度式中の  $K$  の項が大きい場  
 合には 0 に、小さい場合には 1 に近づく。従って  $\delta$  の小  
 さいことは  $K$  の大きいことに対応することになり、窒素の解  
 離吸着の強いもの ( $-\Delta H^\circ$  の大きいもの) は  $K$

517) 田中彦一、田丸謙二, 融媒 4 328 (1962) J. Cat., 2 366 (1963)

518) K. Tanaka and K. Tamaru, Kinetika i Katalyz, 7, 242 (1966)

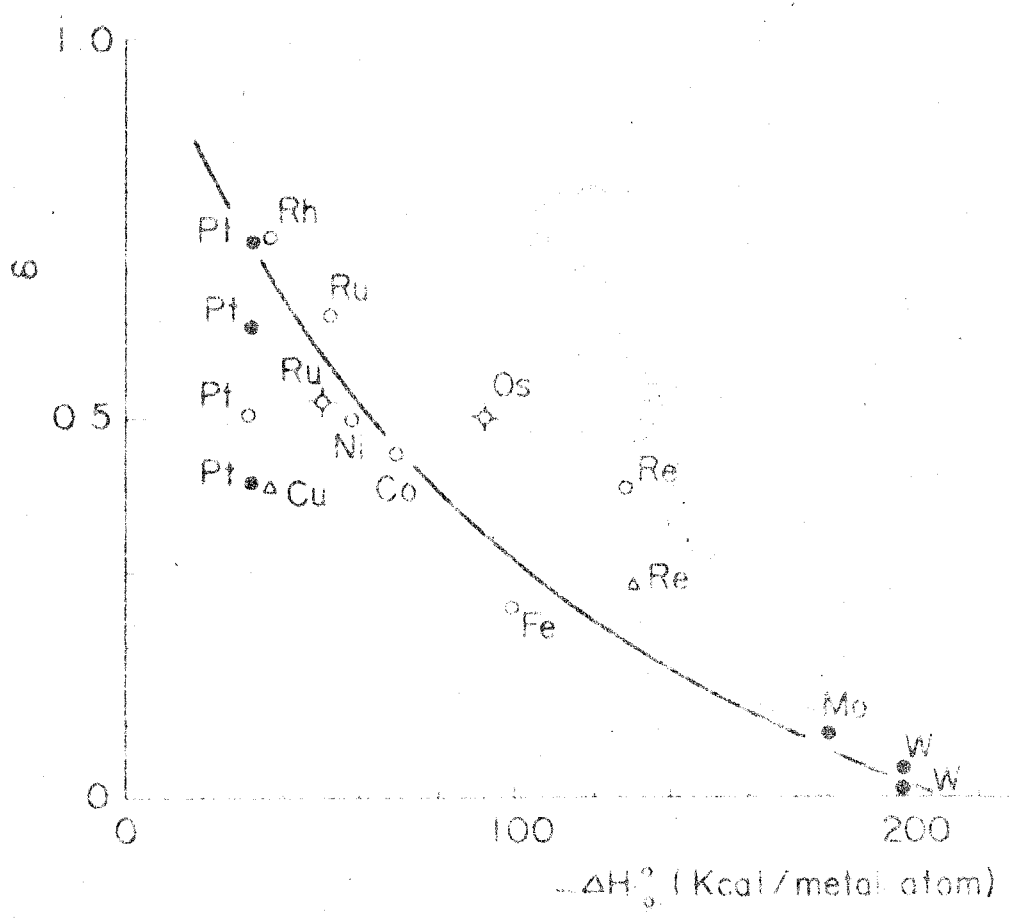


図 503.  $-\Delta H^\circ$  と  $\delta$  (分解速度式の次数) の関係

の大きいものに対応することがわかる。彼等は窒素との親和力を定量的なパラメータ( $-\Delta H^\circ$ )で示したことになる。

速度式から得られた  $K$  の大きさが  $Mo > Fe > Ru$  の順になっていることは窒素との親和力と同じ傾向 ( $-\Delta H^\circ$  は  $Mo$ ; 180,  $Fe$ ; 100,  $Ru$ ; 50 (kcal/metal atom)) を持つこととなり合理的であることがわかる。又  $K$  の大きいほど長 ~~の~~ 活性化エネルギーが小さくなるという Polanyi 則を考へれば実測された活性化エネルギーの順序も矛盾なく理解できる。言い方を変えると、アンモニア合成の律速段階は窒素の解離吸着であり、窒素との親和力の大きい金属程この過程は容易であるが、あまり親和力の大きなものは表面の活性点が吸着物につぶされてしまう。このため丁度良い親和力を持つものが良い触媒となると言える。

図 504 に Bond<sup>520)</sup> がまとめたアンモニアの分解活性(蒸着膜による)を田中<sup>521)</sup> が  $-\Delta H^\circ$  で整理したものを示す。これによると  $-\Delta H^\circ$  が 50 ~ 100 で活性が大きい。一方 Mitasch 等<sup>522)</sup> によつて試験された合成活性のあるものが表 501 中に示され

520) G. C. Bond, "Catalysis by Metal", Acad. Press (1962) p. 381

521) 田中慶一

522) W. G. Frankenburg, "Catalysis" Acad. Press (1955) ed. by P. H. Emmett  
3 p. 184.

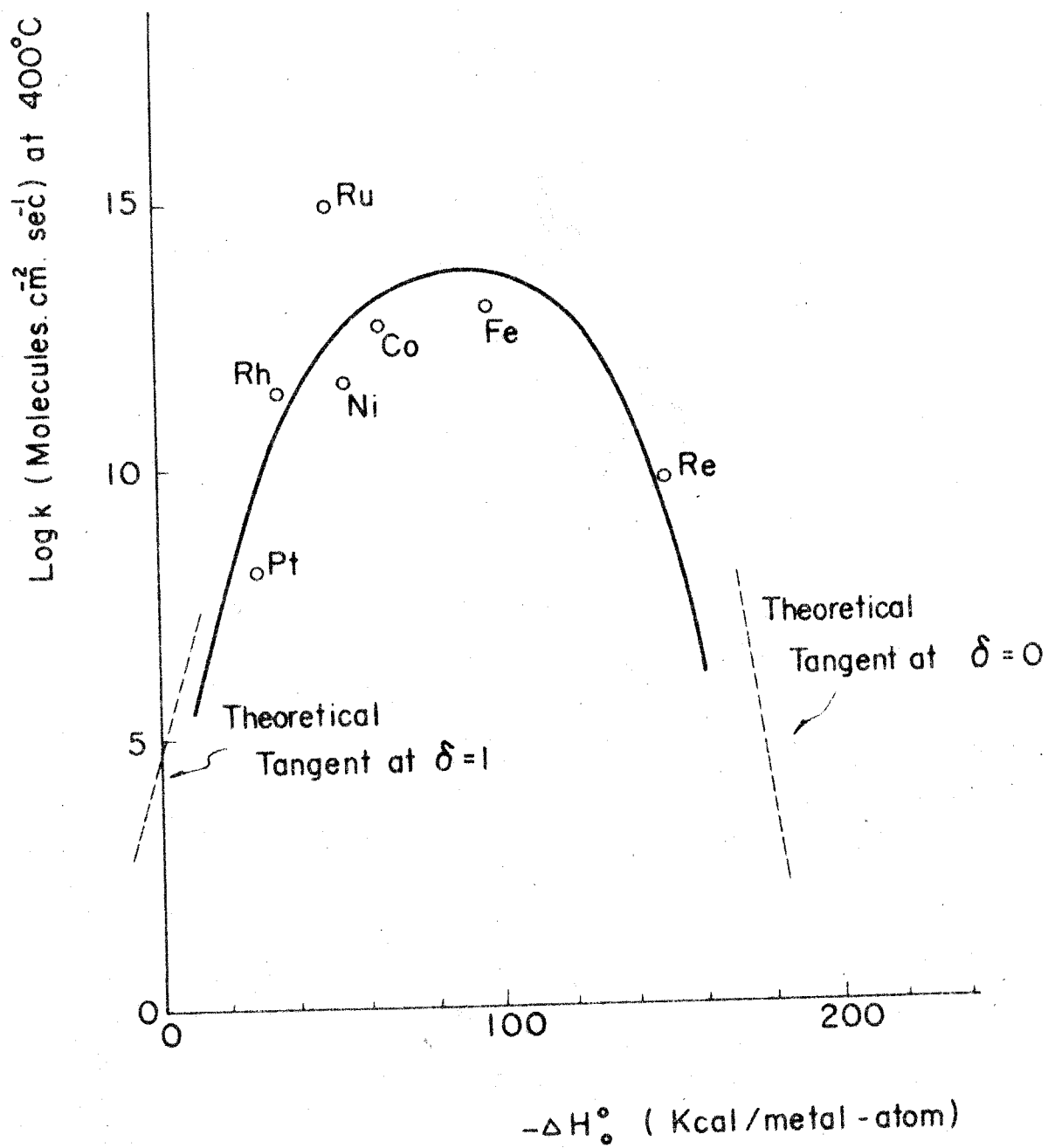


図 504  $-\Delta H^\circ$  と  $\text{NH}_3$  分解活性の関係

ている。最も活性なものは  $-\Delta H^\circ$  が 100 近くの  $O_5, Fe$  であることがわかる。このように合成活性の最適なものが  $-\Delta H^\circ$  の大きなものの方に寄っていることは、反応条件の違い、即ち合成の実験は  $NH_3$  分圧の小さいところで行われるため吸着量の少ない条件になり、窒素の親和力の少し位大きなものでも活性真が空くためと考えられる。

さてルテニウムについては主吸着種が何であるかは分らなかった。これは  $K$  が小さい (即ち  $\delta = 1 - \alpha$  が殆んど 1 としよよいことが第 4 章の結果から分る) ためであった。田丸等<sup>523)</sup> は窒素との親和力の小さいニッケル上でのアンモニア分解の実験から、この触媒上の主吸着種は  $NH_2(a)$  であると報告している。親和力の小さな金属は吸着の弱い  $NH(a)$  や  $NH_2(a)$  を多く持つだろうことは想像できる。ルテニウムの場合もこのような状況にある可能性は大きい。鉄の場合に  $K_2O$  が入ると吸着種が  $N(a)$  から  $NH(a)$  に変わったが、これは  $K_2O$  が主吸着種を弱いものに変えることによって活性を高めているとも理解できる。

---

523) K. Tamaru, K. Tanaka, S. Fukasaku and S. Ishida, Trans. Farad. Soc., 76, 8765 (1965)

## おわりに

この研究では実際の反応中に起る二つの状態を調べること  
によつてアンモニア合成反応の機構を調べてきた。

一方 Emmett 等<sup>(127, 128)</sup> が示したように窒素の交換反応  
に共存水素の促進作用があること、又この研究の才三章や田丸<sup>(524)</sup>  
が示したように窒素の吸着速度に対する共存水素の促進作用が  
あること、更に森川等<sup>(525)</sup> が調べた結果吸着窒素に分子状のも  
のと原子状のものがあること等、窒素の吸着や交換から得られ  
た実験事実が合成反応の機構とどう結びつくか、~~今後~~ 又反応  
中の主吸着種以外の吸着種の挙動を調べることなどは今後に残  
された問題である。それと同時に才二章で<sup>一部</sup>明らかにされた合成  
触媒中の促進剤の役割、又最近研究が進みつつある錯体触媒に  
よる窒素の活性化の機構との関連などはこれから明きらかにさ  
れていかなければならない。これ等の解明にこの研究の成果が  
少しでも役立てば幸である。

524) K. Tamura, Trans. Farad. Soc., 59, 979 (1963)

525) 森川豊, 尾崎草, 才21回触媒討論会予稿集 p.73 (1967)

Y. Morikawa and A. Ozaki, J. Catalysis (in press)

# 付 録

## 付録-1

電子計算機による速度定数の決定法、そのプログラムの一例（表203の値を求めるのに用いたもの）

## 付録-2

Mass Filter の特性 (MF#-1)

導入圧とピーク高の関係

導入圧とパターン係数の関係

(測定条件; Rough(4), Fine(3), Scan speed(3.3))

## 付 録 - 1

```

@COMPILE*
@INPUT=PAPERTAPE*
@OUTPUT=TAPE3-REWIND*

DIMENSIONN2(5),P(5),YE(5),Y(24),Q(24),AK(24)**
COMMONG,N1,N2,F,YE,Y,Q,AK**
1,FORMAT(13)**
2,FORMAT(F13.6)**
READPAPERTAPE1,NO,N1,(N2(J),J=1,5)**
READPAPERTAPE2,(P(J),J=1,5)**
READPAPERTAPE2,(YE(J),J=1,5)**
READPAPERTAPE2,(Y(J),J=1,24)**
READPAPERTAPE2,(Q(J),J=1,24)**
D031=1,2**
M=1**
GOTO(4,5),M**
4,PRINT6**
6,FORMAT(2X28HLANGMUIR TYPE WITH N RADICAL)**
GOTO8**
5,PRINT7**
7,FORMAT(2X29HLANGMUIR TYPE WITH NH RADICAL)**
8,PRINT9**
9,FORMAT(10X8H#H SYSTEM)**
FEED4**
A=0.**
CALLLNA12(A,M,AKAV,AKDSP)**
92,DSMIN=AKDSP**
A=A+200.**
CALLLNA12(A,M,AKAV,AKDSP)**
IF(DSMIN-AKDSP)91,92,92**
91,A=A-400.**
CALLLNA12(A,M,AKAV,AKDSP)**
12,DSMIN=AKDSP**
A=A+10.**
CALLLNA12(A,M,AKAV,AKDSP)**
IF(DSMIN-AKDSP)11,12,12**
11,AMIN=A-10.**
AKAVAR=AKAV**
D0201J=1,5**
GOTO(31,32,33,34,35),1J**
31,A=AMIN**
GOTO36**
32,A=AMIN-20.**
GOTO36**
33,A=AMIN+20.**
GOTO36**
34,A=AMIN-200.**
GOTO36**
35,A=AMIN+200.**
36,CALLLNA12(A,M,AKAV,AKDSP)**
PRINT21,A,AKAV,AKDSP**
PRINT22**
PRINT23,(AK(JJ),JJ=1,NO)**
20,FEED1**
21,FORMAT(9X2HA=F8.2,8X5HAKAV=E12.5,8X6HAKDSP=E12.5)**
22,FORMAT(20X3HAK=)**
23,FORMAT(8(2XE12.5))**
FEED10**
3,CONTINUE**
END**

```

```

SUBROUTINE LNA12(A,M,AKAV,AKDSP) **
DIMENSION N2(5),P(5),YE(5),Y(24),Q(24),AK(24) **
COMMON NO,N1,N2,P,YE,Y,Q,AK **
NN=0 **
AKA=0. **

DO60 I=1,N1 **
M1=M **
GO TO(11,12),M1 **
11,AY1=A*YE(I)/SQRTF(P(I)) **
GO TO 13 **
12,AY1=A*YE(I) **
13,AY2=AY1*AY1 **
AY11=0.5*(1.+AY1)*(1.+AY1) **
AY12=0.5*(1.-AY1)*(1.-AY1) **
NNN=N2(I) **
DO50 J=1,NNN **
JJ=NN+J **
IF(SENSESWITCH1) 104,105 **
104,PAUSE 1 **
105,STX1=LOGF(1.-Y(JJ)/YE(I)) **
STX2=LOGF(1.+Y(JJ)/YE(I)) **
B=-Y(JJ)/YE(I)*AY2-AY11*STX1+AY12*STX2 **
AK(JJ)=YE(I)/P(I)*B*Q(JJ) **
50,AKA=AKA+AK(JJ) **
60,NN=NN+N2(I) **
AKAV=AKA/FL0ATF(NO) **
AKDS=0. **
DO70 I=1,NO **
70,AKDS=AKDS+(AK(I)-AKAV)*(AK(I)-AKAV)/AKAV/AKAV/FL0ATF(NO-1) **
AKDSP=SQRTF(AKDS) **
RETURN **
END **
ENDJOB **

```

```

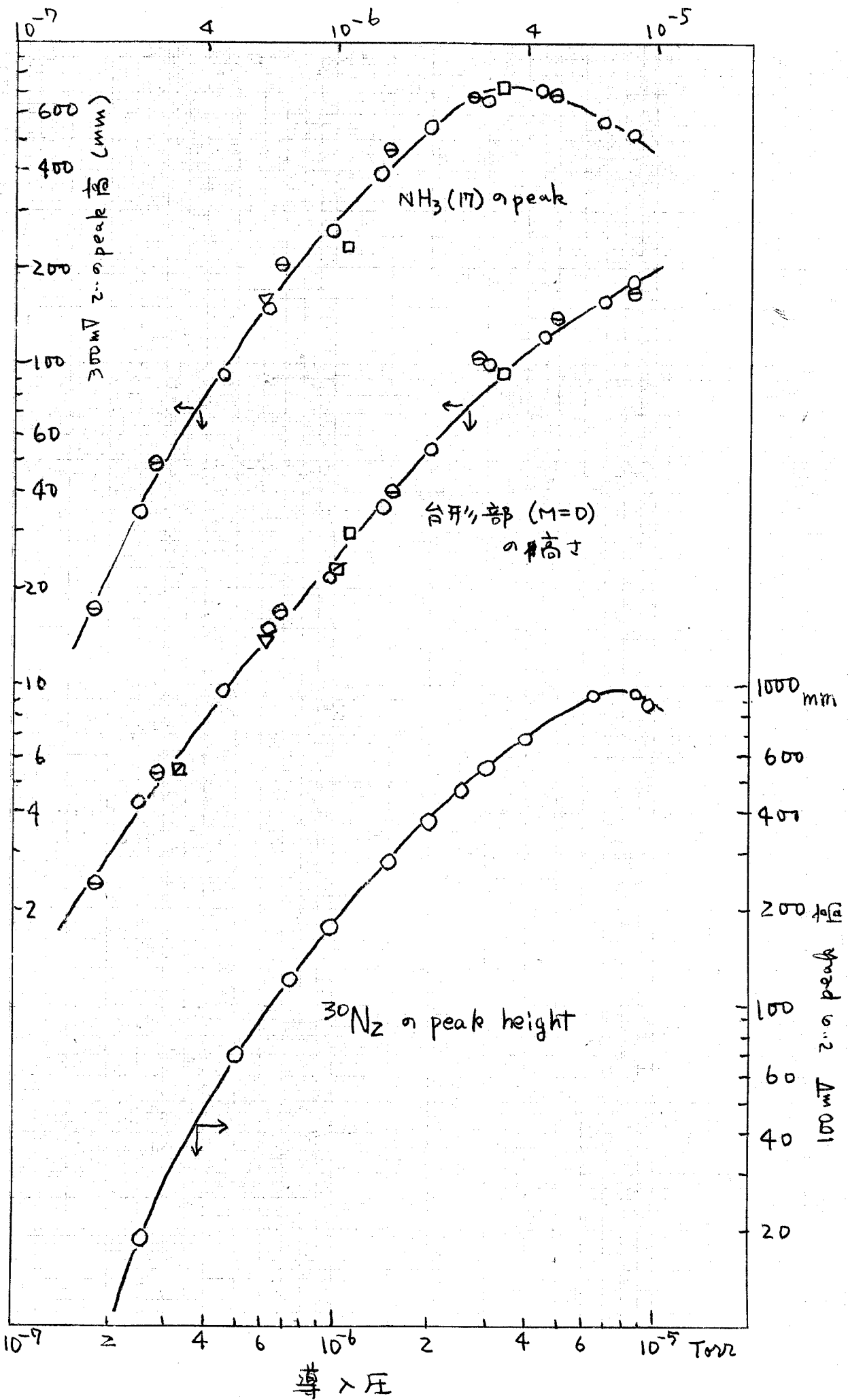
@LOAD*
@INPUT=TAPE3-REWIND*
@OUTPUT=CORE*
@EXECUTE*
@INPUT=CORE*

```

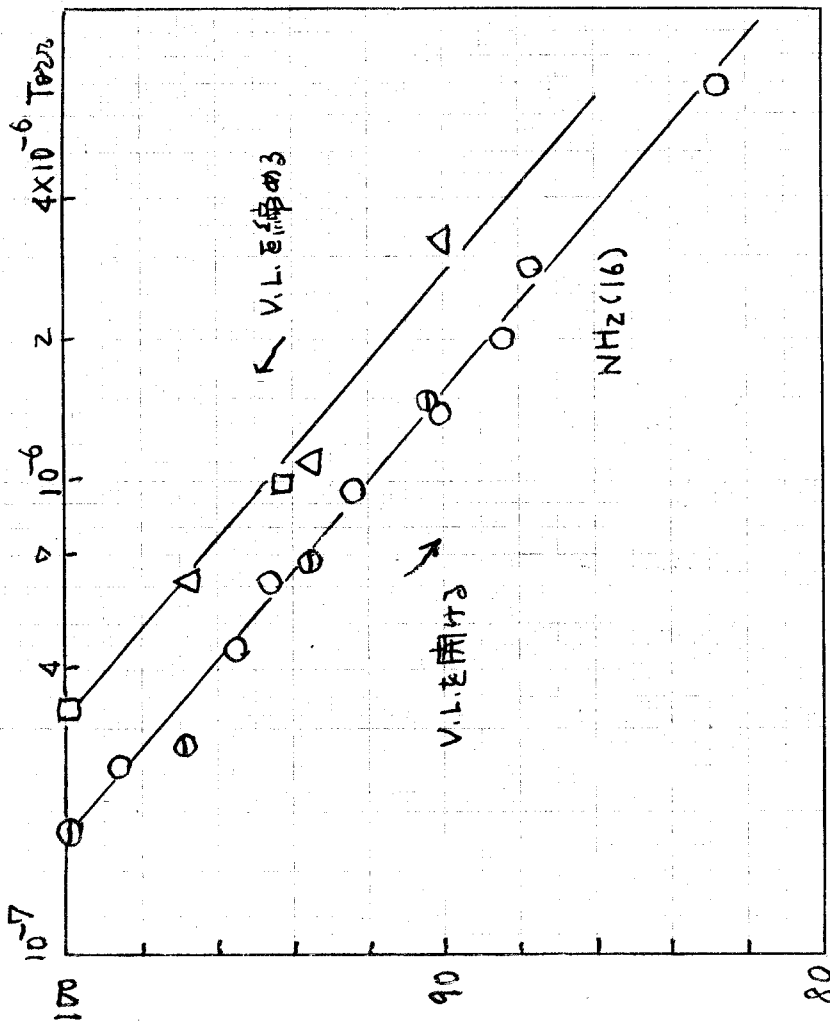
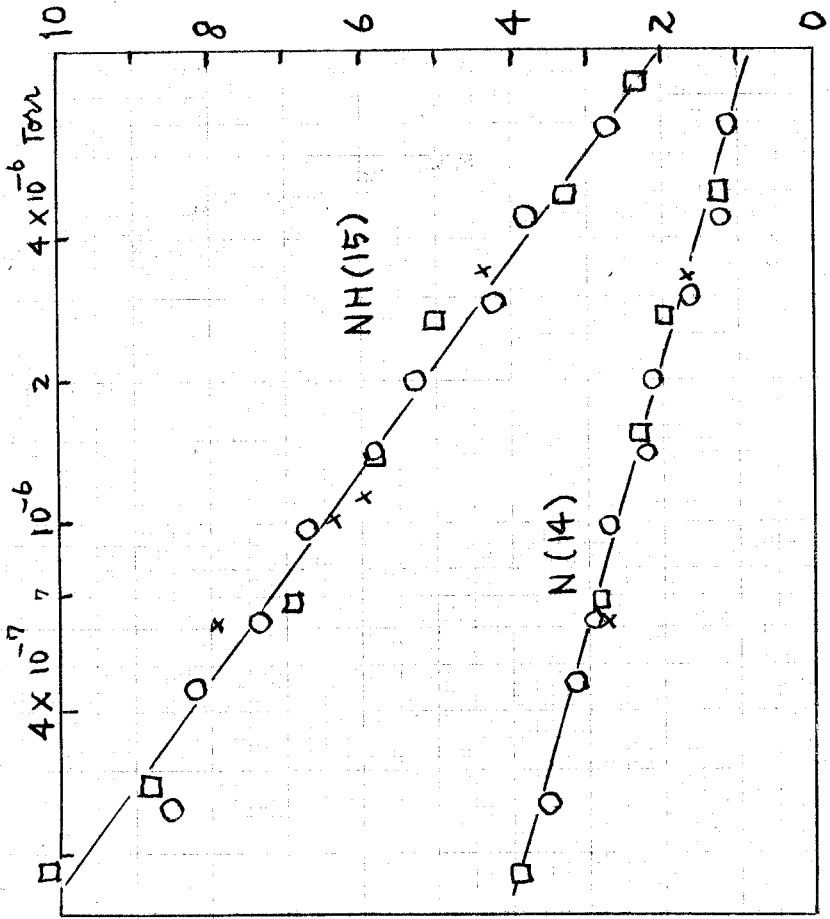
```

24*5*4*4*6*5*5*
.79*.559*.395*.28*.1975*
.0154*.0109*.0077*.00545*.00385*
.000583*.000868*.000875*.000741*
.000861*.000622*.0008*.000507*
.000427*.00073*.000607*.00052*.000366*.000663*
.000475*.000579*.000719*.000593*.000375*
.000506*.000376*.000415*.000652*.000465*
8.32*3.45*4.18*4.09*
2.97*5.03*2.01*7.4*
5.99*1.75*2.65*3.69*8.03*2.2*
3.51*1.98*1.16*1.69*4.58*
1.57*3.38*2.93*1.05*1.53*

```



M.F.-1 に於ける導入圧と Peak の関係



$\text{NH}_3$  導入圧と pattern 係数の関係

$\text{NH}_3$  を 100 とした時の  $\text{NH}_2(16)$ ,  $\text{NH}(15)$ ,  $\text{N}(14)$  の値

Impurity  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2%

## 謝 辞

この研究のテーマを与えて下さり、5年間の大学院での研究を通じて終始御指導いただきました東京工業大学 尾崎 革教授に心からの謝意を表します。

また、卒業研究を通じて動的現象の取扱い方を授けて下さった東京工業大学 久保田 宏 助教授に感謝の意を表します。

また本研究に対してたえず御討論していただいた 田中 虔一、諸岡 良彦 両博士、ならびに同じような研究を通じて著者の研究に協力、示唆をいただいた 森川 豊氏、近藤 常之氏、大幡 知久氏はじめ尾崎研究室の方々に感謝と御礼を申し上げます。

1968年 12月