

(110) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報補遺)

還元ニッケルの存在に於ける 一酸化炭素の分解 (第二報補遺)

李 泰 圭

此の研究に關する第一報及第二報を通じて其の文意の不十分なる所につき茲に簡單なる補遺を加へようと思ふ。

反應の機構

第一報に挙げたる機構に於ては文意の不十分なる所より此の反應の反應速度が CO 壓力の自乗に比例するが如く考へられる。然し其眞意は然らずして Ni の活性中心に吸着せし CO 分子は恰も衝突説による N_2O_5 の分解に於ける機構の如く考へたのである。即ち活性中心に吸着したる CO 分子は吸着作用のみによつても幾部分活性化されるであらうし、又三元氣體或は二元吸着分子の衝突によつても活性化されるであらう。斯くしてエネルギーが十分に蓄積された時には吸着 CO 分子の C 及 O 原子間の連結が切れる様になるであらう。CO₂ は斯くして生じたる O と他の新しき CO 分子との作用によりて生ずるものである。然らば反應速度は吸着面積に比例することになつて CO 壓力に比例する様になる。

反應進行過程

若しも反應が如上の機構によるものとすれば種々なる活性中心の存在する觸媒表面に於て反應が起る時に反應速度は

$$-\frac{dp}{dt} = S \sum_i \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' p} \dots\dots\dots (6) \quad (\text{一報 123 頁})$$

$$= S \left[\frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1' p} + \dots\dots + \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' p} + \dots\dots + \frac{\beta_m k_m p}{1 - b_m' p} \right] \dots (12)$$

(一報 126 頁)

—(原 報)—

にて與へられる。

今不均一なる觸媒表面に於て反應が進行する時にそれがもつとも活性な中心に於てもつとも最初に起るであらうことは想像に難くない。何んとなれば斯る中心に反應氣體が眞先に吸着されるからである。而して漸次弱き活性中心も瓦斯を吸着する様になるが故に反應は最活性中心より順次に進行して最後には最も弱き中心も反應促進に與るであらう。故に反應初期に於ては (12) の右邊の初項を残し他は無視して積分し得られる。反應の進行と共に活性中心が反應生成物 C_{atom} によつて被毒するものとすれば $\beta_1 \rightarrow 0$ になり、其の次の項が優越項となり、此れも上の如く積分し得られる。(何んとなれば時間の経過と共に反應瓦斯を吸着する様になるから)。斯くして反應の階段的進行を理論的に説明し得られると思ふ。勿論各階段反應の終期に於ては次期の反應と重複するであらう。

注意、此の項は第一報 126 頁の最後の行に挿入すべきものである。

第二報に於ける補遺

- (1) (8)式より v/k_m と p_0 の關係は正傾斜にして負截片 (v/k_m 軸上) を與ふる直線なることが判る。實際に於て第一圖及其他の圖について此の關係を圖示すれば全く理論の要求する様な直線が得られる。
- (2) (5')式より $1/k_m$ と p_0 の關係も正傾斜にして正截片 ($1/k_m$ 軸上) を與ふる直線なることが解るが實際に於ても然りである。(此の時高壓の實驗例へば第一圖の Exp. 7 の如きは違背する傾向がある)。
- (3) 分數次反應の $r-k_m$ 圖

$r-k_m$ 圖に於て分數次反應直線が初壓 p_0 の相違によりて相互に平行することの説明として 53-54 頁間に試みたる理論は嚴格性に乏しきが故に茲に此を取り消す。尙ほ適當な機會に此れが理論的考察を試みようと思ふ。

正誤表

41 頁上より 11 行目「(1) 式は」の代りに「 $-\frac{dp}{dt} = S_1 \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - \beta_1 p}$ は」とす。

(112) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報補遺)

99 頁脚註 1) に次の文を加ふ。

$\alpha_1 = \alpha_1 / \sqrt{2\pi MRT}$ にして α_1 も T の函数なれども $e^{\frac{W}{RT}}$ に比して其の影響は無視して可である。 α_1 も殆んど温度に無関係な恒数と考へる。故に $\alpha_1 \doteq \text{Const.}$ (温度に無関係) と考へて次の考察を行ふ。

終に臨み嚴密なる御校閲と有益なる御教示を賜りたる堀場、佐々木兩教授に厚く感謝致します。

一九三一年，七月六日

化學研究所堀場研究室にて。