

	固体触媒反応速度式の新規作成法 （その２）反応機構からの選択率推算式の導出 SCE-NET 環境研究会 河合治之	R-105 発行日： 2025 年 7 月 19 日
---	--	--

I 序

（その１）で当該方法論の概要（目的、手順、演算方法、適用例）を反応に伴う不思議現象の解明を中心に記した。そこで言及した４反応の律速段階に複数の必然性はなく、既存の方法論でもその煩雑さに耐えれば理屈上は対応可能であった。

（その２）では主反応と共に副反応も問題とせねばならない課題への適用を図る。反応機構からの選択率推算式（定義等は後述）の導出である。従来の方法論では主・副反応の速度式をそれぞれ単独に組み立てていたと考えられる。後述するが、反応機構に重複箇所がある場合はどちらかに複数の律速段階が存在せねばならないため従来の律速段階近似法では対処できないからである。しかし選択率の導出に際しては主反応と副反応双方の速度式が共通の反応機構から導出されていることが必要となり、本方法論でしか対応できない例となる。

最初に、主反応と副反応を共通する反応機構から導出する場合には複数の律速段階が必須の場合があることを図での説明と数式上から証明する。速度式の導出に行列演算を使用していることがここで役に立つ。

そして既存の文献と特許からその場合に適合することが予想される具体的な反応について（その１）で記した手順で速度式と選択率推算式を導出し、その式から選択率向上対策の方向性とアイデアが導けることを示す。

この過程のなかで反応機構を想定する場合に文献と特許の記述に矛盾点が認められ、その解消のためやや強引な解釈での想定を行っている箇所があります（後述）。数式処理上の矛盾はないとは言えこの箇所について各所のご批判を頂ければ幸いです。

次の説明の順序としては最初から律速段階を想定してはならない（本方法論でしか対応できない）２つ目の課題に言及するべきだが紙数制約のため（その３）に回し、製造現場で日常的に蓄積されて行く反応結果分析データの有効活用を可能にするシステムの提言を先に記す。

製造運転では反応条件（ＳＶ、圧力、原料組成、温度等）は常時一定にはできない。そのためすべての反応条件に対応する速度式がなければ触媒の活性劣化の様相を再現できず触媒寿命推定のための技術蓄積に支障を来す。本方法論が必要な理由の一つである。そして統一された基準による触媒の活性指標の経時変化が得られた

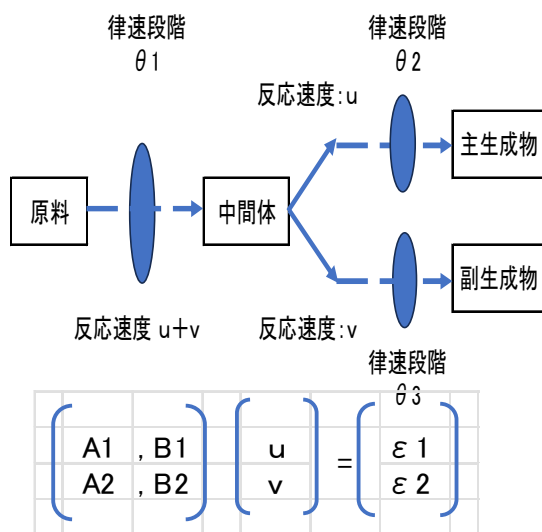
場合について、化工便覧ではこのパターンの解釈は困難とされている曲線について、モデルからの導出と活用方法について述べる。

II 選択率推算式（注釈）の反応機構からの導出

II-1 複数の律速段階が想定される反応の条件とその理由

下図の径路の反応を考える。（もう一つの原料の表記は省略）。

A_i, B_i, ε_i の詳細はII-2の具体的反応例で後述する。結論のみ先に述べる。



$$\begin{pmatrix} A_1 & B_1 \\ A_2 & B_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{pmatrix}$$

・・・（式II-1）

主反応と副反応の重複部分に律速段階 θ_1 があり、下流に θ_2, θ_3 があるとする。

u, v の関係式から左記の行列形式の式を得る (A_i, B_i は $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ の関数)。

この方程式を $(L) x=b$ とすると係数の行列式 $(|L|)$ の値は θ_2 と θ_3 が両方ともゼロのときはゼロとなる。さらに

$\text{rank}(L) \neq \text{rank}(Lb)$ となり u, v が解を持たないあり得ない結果となる。従って θ_2 か θ_3 のどちらかは正值でなければならない。

θ の正值はその素反応が平衡状態から大きく乖離していること（律速段階）を示し、もともとの律速段階の θ_1 と合わせて、どちらかの径路は複数の律速段階を持つことが証明される。 θ_2, θ_3 が両方ともゼロのときは $u+v$ の値は定まっても u, v の値は個別には定まらないことは図からも納得できると考える。

（注釈：選択率、選択率式、選択率推算式の定義）

x_i : 転化率、 v_i : 反応速度とすると、 s : 選択率の定義は化学大辞典でも状況により2種類ある。反応生成物が1と2のとき、 $s=x_1/(x_1+x_2)$ の定義と $s=v_1/(v_1+v_2)$ の定義である。ここでは選択率式は前者、選択率推算式は後者と使い分けることにする。

II-2 上記の候補となる具体的反応



（1）想定する反応機構

上記反応の企業化の文献と使用触媒の文献（※1）、同じ触媒での反応の反応機構の想定文献（※2）これらから主生成物 (N_2O) と副生成物 (N_2) の反応機構が想定される。

なお（その１）では吸着、脱離の過程も含めてすべての素反応が平衡状態ではないことを前提として連立式を組み立てたが、ここでは反応過程の中に律速段階があるのがほぼ明らかなので、反応吸着は除く吸着と脱離過程は平衡と近似する。

(1) 反応式										反応速度
		P_2	+	$2(A)$	$\rightarrow$	$2(O)$				
		P_1	+	(O)	$\rightarrow$	(NH_2OH)				$2u+v$
		(NH_2OH)	+	(O)	$\rightarrow$	$(HNO \cdot H_2O)$	+	(A)		$2u+v$
		$(HNO \cdot H_2O)^2$	+	(A)	$\rightarrow$	P_3	+	$3(H_2O)$		u
		$(HNO \cdot H_2O)$	+	(O)	$\rightarrow$	$(HNO_2 \cdot H_2O)$	+	(A)		v
		P_1	+	$(HNO_2 \cdot H_2O)$	+	$2(A)$	$\rightarrow$	P_4	+	$3(H_2O)$
		(H_2O)	$\rightarrow$	P_5	+	(A)				$3u+3v$
今回は直接の言及はないが、 $NO+NO_2$ (No_x) 生成・消滅の想定式も掲載しておく。										
		$(HNO_2 \cdot H_2O)$	+	(A)	$\rightarrow$	(HNO_2)	+	(H_2O)		$2w$
		$2(HNO_2)$	+	$2(A)$	$\rightarrow$	(NO)	+	(NO_2)	+	(H_2O)
		(HNO_2)	+	(O)	$\rightarrow$	(HNO_3)	+	(A)		活性劣化要因
		(HNO_3)	+	P_1	$\rightarrow$	(NH_4NO_3)				同上

(2) 反応機構構成素反応のマテバラに基づく連立方程式とその行列形式

(2) 連立方程式									
		$(O) = K_2^{1/2} P_2^{1/2} / L$							
		$K_1 P_1 (O) - (NH_2OH) = \tau_1 (2u+v)$							
		$J_1 (NH_2OH) (O) - (HNO \cdot H_2O) (A) = \theta_1 (2u+v)$							
		$J_2 (HNO \cdot H_2O)^2 (A) - P_3 (H_2O)^3 = \theta_2 u$							
		$J_3 (HNO \cdot H_2O) (O) - (HNO_2 \cdot H_2O) (A) = \theta_3 v$							
		$K_5 P_1 (HNO_2 \cdot H_2O) (A)^2 - P_4 (H_2O)^3 = \theta_4 v$							

$1,$	$0,$	$0,$	$0,$	$2 \tau_1,$	$\tau_1,$	(NH_2OH)	$(K_1 P_1 (O))$
$J_1(O),$	$-(A)$	$0,$	$0,$	$-2 \theta_1,$	$-\theta_1,$	$(HNO \cdot H_2O)$	$0,$
$0,$	$0,$	$J_2(A),$	$0,$	$-\theta_2,$	$0,$	$(HNO \cdot H_2O)^2$	$P_3(H_2O)^3$
$0,$	$(Xe),$	$-1,$	$0,$	$0,$	$0,$	$(HNO_2 \cdot H_2O)$	$0,$
$0,$	$J_3(O),$	$0,$	$-(A)$	$0,$	$-\theta_3,$	u	$0,$
$0,$	$0,$	$0,$	$K_5 P_1 (A)^2$	$0,$	$-\theta_4,$	v	$P_4(H_2O)^3$

（その１）で記した行列は係数行列のなかに未知数の u, v を含んでいたので求解にあたりクラメル式から出発したが、今回はより簡単な掃き出し法で解く。式Ⅱ-1 に対応する行列式として下記が得られる。

$$L = \frac{A_{11}(a_1 \tau_1 + \theta_1)}{A_{21}(a_1 \tau_1 + \theta_1)} + A_{12} \theta_2, \quad B_{11}(a_1 \tau_1 + \theta_1) + B_{22}(a_1 \tau_1 + \theta_1) + B_{23} \theta_3 + B_{24} \theta_3$$

$$b = \frac{K_1 P_1^2 P_2^2 - (1/K_{e1})(H_2O)^3}{K_2 P_1^2 P_2^{1.5} - (1/K_{e2})(H_2O)^3} \doteq \frac{K_1 P_1^2 P_2^2}{K_2 P_1^2 P_2^{1.5}}$$

Ai, bi は Ki, Ji, Pi, (A) の関数であり、A11/A21=B11/B21 の関係がある。

それゆえ $\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 0$ ときは II-1 の結論となるので $\theta_3 \neq 0$ か $\theta_4 \neq 0$ となる
02 以外の吸着物が占める割合は無視できるとすると上記 (2) の連立方程式の解は
下記となる。 α_i 、 β_i は諸定数の関数、紙数の関係で記載割愛。

$$u = \frac{k_1 P_1^2 P_2^2 A_0^2}{\alpha_1 \tau_1 P_1 P_2^{3/2} L A_0 + \alpha_2 \theta_1 P_1 P_2 L^2 + (\theta_2 / A_0) L^3}$$

$$v = \frac{k_2 P_1^2 P_2^{3/2} A_0^2}{\beta_1 \tau_1 P_1 P_2 A_0 L + \beta_2 \theta_1 P_1 P_2^{1/2} L^2 + \beta_3 \theta_3 P_1 L^2 + (\theta_4 / A_0) L^3}$$

(3) 既存文献(※3)にある $d(NH_3)/dt$ 式との対比による u, v 式の想定

上記と同じ系列の触媒による NH_3 酸化反応について NH_3 減少速度式の記載がある

$$d(NH_3)/dt = kP_1P_2^{0.5} / (1 + (K_2P_2)^{0.5})$$

文献には実測データのグラフも記載されており一致度も申し分ない。

NH_3 の減少速度ではあるが生成物の大半は N_2O なので N_2O の増加速度と見なせる。
これは上記の式の式で τ_1 が律速の場合と完全に一致する。 u の式としてこれを採用する。 $\theta_1 = \theta_2 = 0$ となる。

v についての式は u の式の τ_1 を消去して、諸定数を整理すると次の形となる。

$$(C_1, C_2 \text{ は } J_i, K_i \text{ によって表される定数}) \quad v = C_1 P_1^2 (O)^3 / (C_2 P_1 (A) \theta_3 + \theta_4)$$

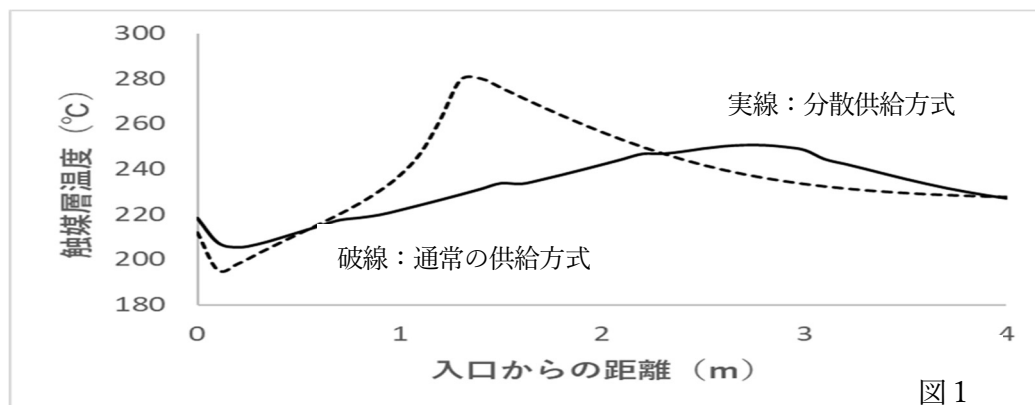
これらの式から $v/(u+v)$ は P_1 の増加に伴い増加することが分かる。

(4) 反応器構造改善による選択率推算式からの選択率向上のアイデア

文献等によればこの反応は管型反応器で行われるので通常の形式では反応器内の原料 NH_3 濃度は入口側で大きくなり上述の理由で選択率推算式からの選択率低下につながる。 $P_1(P_{NH_3})$ を均一化する工夫として $\rightarrow NH_3$ を分散供給する $\rightarrow CH_3OH$ 反応で考案した分散器内臓の反応器を使用するというアイデアが浮かぶ。(その1)で考案した CH_3OH 合成の反応器と同じ形式(※4)である。この先は定量的効果見定めのため、速度式の諸定数を定める実験を必要とするが、現象を数式化すれば改善策のアイデアまでには繋がる例となるであろう。

分散器挿入の有無によるシミュレーションの比較 (図1)

イメージの助けのため、 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ の反応でシミュレーションした図1を掲載する(※4)。反応速度は濃度で、分散器からの供給は質量で計算せねばならないので煩雑にはなるが、速度式と諸定数が定まっていれば可能となる。

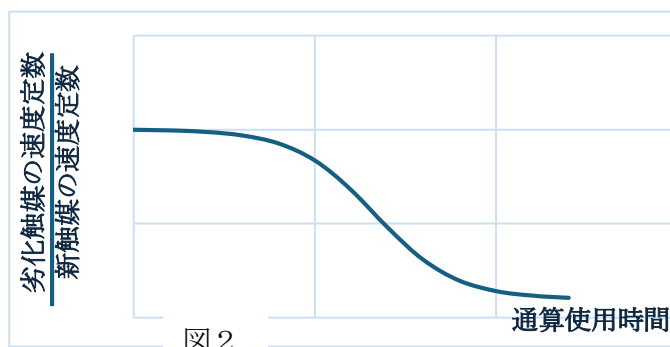


(5) 序文で述べた反応機構の想定において強引な解釈を行った箇所

通常の手順で機構から速度式を導出すると速度式中に H_2O 項が入ってしまう。当該反応を水蒸気気流中で行わせ、もう一つの副生物の NO_x を減少させた特許の実施例(※5)からは H_2O は主、副反応の速度にほとんど影響しない。やむなく中間生成物の H_2O は生成物と完全には分離していないので速度式の項としては入ってこない((1) の反応機構参照) との解釈でこの矛盾点の解消を図った。この解釈の妥当性についてご意見を頂ければ幸いです。

III 賦活操作を実施しながら触媒を使用する場合の寿命予測例

- (1) 新規の触媒反応を含む製品の企業化に際し、未知の要素が大きいものの一つは触媒の寿命と考えられる。推定データ取得に時間を要するので企業化のスピードに支障を来す場合も多い。寿命データは日常的に取得・解析・蓄積するべきである。



Iで記したように
化工便覧(※6)
には推定困難と記
載されている曲線
の解析例を図2に
記す。

(2) 劣化および自然に活性復活原因として次の3つを考える。

- ① 触媒活性点の（例えば結晶化等による）不可逆的な劣化
- ② 同じく（例えばコーキング等で一時的な閉塞等による）可逆的な劣化
- ③ （コーキング部分が一時的にはがれること等による）一時的復活

(3) 劣化及び一時的復活原因の性格から次の微分方程式を仮定する。

$$df/d\tau = (-k_1 f) + (-k_2 f(f_0 - f) + k_3 (f_0 - f))$$

Notation: k_1, k_2, k_3 : 劣化・復活に関連する各反応の速度定数、

f : 活性指標、 $\Phi = f/f_0$ (触媒の相対活性)、 τ : 触媒の通算使用時間

(4) 上記の解は下記となる (α, β, κ は k_i の関数)、この式で図2は再現可能

$$\Phi = \frac{\alpha - \frac{(1-\alpha)\beta}{1-\beta} \exp(\kappa \tau)}{1 - \frac{1-\alpha}{1-\beta} \exp(\kappa \tau)}$$

(5) $f - \tau$ の（運転条件を同じ条件に修正した）実測値が得られていれば最小二乗法で各 k_i 値が定まり、その後の寿命予測が可能になる。

(6) 劣化原因の1つがコーキングである場合の賦活方法については特許等（※7）で具体例が示されている。しかしながら劣化原因が複数の場合、その効果は次第に減じて行くと考えるのが自然であろう。上記の例（2）で原因ごとの劣化速度の予測が可能になれば賦活の効果が認められる触媒の寿命の上限（Ⅲ-2-①で定まる）が精度良く予測できると考える。

VII 参考文献（本文中の※は省略）

- (1) 諏訪佑他 工業化学雑誌 No. 64, Vol11, 1879-1882(1961)、(2) J. ZAWADZKI et al Trans. Faraday. Soc. Discussion, 8, 140(1950)、(3) H. F. JOHNSTONE et al Ind. Eng. Chem., 46, 702(1954)、(4) 特開 2023-134125、(5) 特開平 6-122507
- (6) 化工便覧（第7版）p868、(7) 特開平成 5-92141