

紹介

メタンの熱酸化反応に就て

早川 晃 雄*

- | | |
|---|---|
| <p>緒言</p> <p>[I] 緩徐燃焼</p> <p>(A) 低壓に於ける研究</p> <p>(B) 高壓に於ける研究</p> <p>(C) 固相表面の影響</p> <p>[II] 爆発反応</p> | <p>(A) 爆発限界に對する氣體組成, 加熱温度, 稀釋物等の影響</p> <p>(B) 固相表面の影響</p> <p>[III] メタン酸化の動力學的考察</p> <p>(A) Norrish の“原子連鎖説”</p> <p>(B) Lewis の“過酸化物説”</p> |
|---|---|

緒言

可燃性氣體と空氣或は酸素との混合氣體の加熱酸化反應に關しては、一般酸化機構の解明と云ふ基礎的な見地から、或は又内燃機關内の燃焼に於ける“ノッキング”等の重要問題の解決、炭坑、工場等に於ける爆発の災害防止等應用方面の緊急せる要望と相俟つて各國に於て多大の研究が續けられて來た。

然し乍らその反應機構の動力學的研究は比較的近年に於て Semenoff 及び Hinshelwood に依つて“連鎖機構説”が發展される迄は殆ど見るべき結果を與へなかつたと云ふも過言ではない。それ程 Semenoff 等に依つて展開せられた“連鎖機構説”は獨り可燃性氣體の酸化反應に限らず、一般的に云へば臨界現象として實測出來ぬ位大きな反應速度を有する化學反應に關して得られた多くの研究結果を一見非常に見事に説明し得たのである。

メタンその他の炭化水素の酸化反應も水素、一酸化炭素等の酸化反應と同様に Semenoff の連鎖反應に依り多分にその機構を明かにした。然しメタンその他の炭化水素の酸化反應は他の場合と同様非常に複雑であつて、その結果を左右する因子が餘りにも多く最近に於ては Semenoff に依る“氣相系連鎖機構説”も再検討を要すると思はれる様な有力な實驗事實が現はれるに至つた。その最も注目すべきは低壓に於けるメタン、酸素並びに酸素、水素混合氣體の緩徐、爆発兩反應に對する導入固相表面の影響に關する研究であつて、主として Poljakow 一派の研究者に依つて爲された。是等の研究に依れば Semenoff の“氣相系連鎖分枝機構”は或程度の修正を施さざる限り適用し得ないのであつて此處に Poljakow 等の所謂“均一、不均一觸媒機構”が Semenoff の説の修正として登場するに至つた。

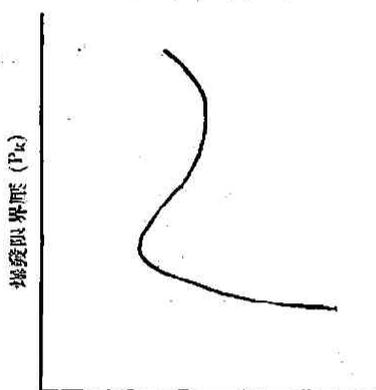
然し乍ら問題をメタンの酸化反應に限定しても、その反應機構が Poljakow 等の機構に依つて常に的確に説明し得るや否やに就ては尙多大の疑問が存する。

[I] 緩徐燃焼反應

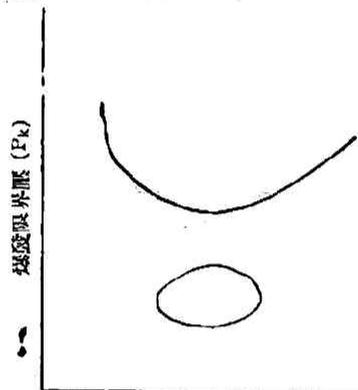
メタンと酸素或は空氣との混合氣體の爆発は他の可燃性氣體の爆発と同様、混合氣體の壓

* 日立製作所中央研究所。

力, 加熱温度, 組成等の各一定限界内に於てのみ起る。例へば氣體組成を一定にすれば第一圖に見る如く $P_k = f(T)$ の関係が得られ, P_k, T を夫々爆發限界壓 (或は臨界壓) 及び發火温度 (或は爆發温度) と呼びこの温度は通常加熱温度を以て示される。



發火温度 (T)
第一圖



限界組成 (Ck)
第二圖

又發火温度 (實は加熱温度) を固定すれば第二圖に見る如く $P_k = f'(C_k)$ の関係にある限界 (臨界) 組成 C_k が存在する。

従つて是等限界の外部に在つては緩徐反應が起り, 反應の時間的遅れ——往々誘導期間 (Induction period) と呼ばれる爲爆發の場合と混同される懸念がある——が通常大となる。

Semenoff¹⁾ は“氣相系連鎖分枝機構”に於て低温の場合を除き, 高温に於ては連鎖遷傳體は氣相中で發生し固相表面 (例へば器壁とか或は容器中に導入した固體表面) に於ては發生しない事, 並びに斯くて發生した連鎖遷傳體が氣相中で連鎖分枝を起して反應が自觸媒的に進行する事, 及び連鎖遷傳體は固相表面に衝突する事に依つて活性を失ふが壓力が高くなれば氣相中の三重衝突に依つても活性を失ひ得ると云ふ假定から次の諸關係を誘導した。

時間 t の比較的のちな範圍に於ては反應速度 W は次式に従ふ。

$$W = Ae^{\phi t} \tag{1}$$

茲に A, ϕ は次の如く表される。

$$\phi = \delta - \beta / \Delta\tau = CP^m e^{-E/RT} \tag{2}$$

$$A = n_0 / \phi \cdot \Delta\tau \tag{3}$$

但し δ は連鎖分枝の確率, β は連鎖破壊の確率, n_0 は初期反應に依り單位時間に單位容積に生成せられた連鎖遷傳體の數, 又 C, m は夫々常數, E は反應の活性化エネルギーを表し, $\Delta\tau$ は連鎖形成の生命期間を表す。

更に比較的 t の大な範圍に於ては壓力減少量 ΔP は次式に従ふ。

$$\Delta P = Ne^{\phi t} \tag{4}$$

但し N は混合氣體の壓力及び組成には無關係な常數を示す。

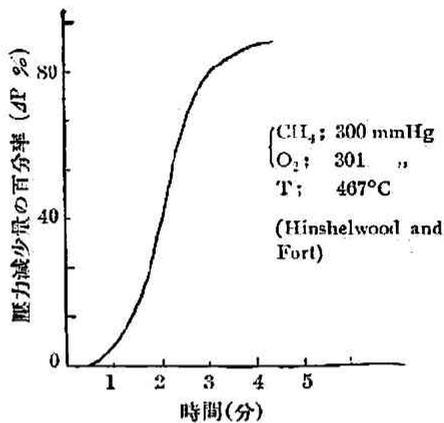
従つて又單位容積中の連鎖遊傳體の數 n は次の如く表される。

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta} \quad (5)$$

n は反應速度 W に對應するから定常反應 (緩徐反應) と爆發反應との限界條件は次の關係に依り示される。

$$\beta \geq \delta \quad (6)$$

多くの研究者に依れば緩徐反應及び爆發反應の領域に於て(4)式はよく適用される。第三圖³⁾はその代表的な例である。



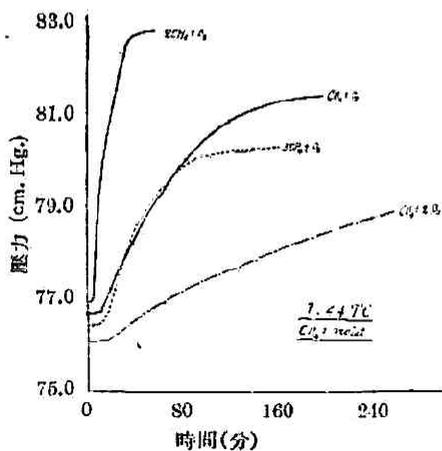
第三圖

(A) 低壓に於ける研究

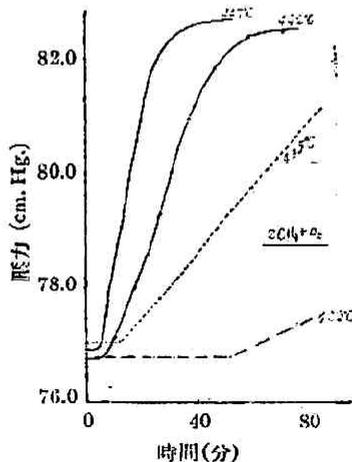
(a) 反應速度と氣體組成並びに稀釋物 (dilutants) の關係。

Bone, Allum 等³⁾は直徑 5 cm, 全長 27.5 cm の石英反應管を用ひ種々の組成に就てメタンの緩徐酸化を研究した。その結果に依れば

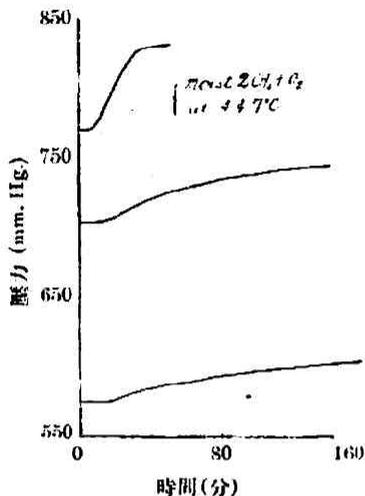
- (i) 氣體組成と壓力減少量, 従つて反應速度との關係は第四圖に見られる如く $2CH_4 + O_2$ なる組成の場合に反應速度は最も大きく, 反應速度に對するメタン濃度の影響は酸素濃度のそれよりも大である。
即ち酸素濃度の過剰はむしろ反應を抑制する。
- (ii) $2CH_4 + O_2$ に對する壓力及び加熱溫度の影響に就ては第五, 第六圖に見る如く加熱溫度の上昇並びに壓力(初壓)の増加は共に緩徐反應の速度を著しく増大する。
- (iii) 更に又一一定組成 ($2CH_4 + O_2$) の混合氣體に對する稀釋物の影響は第七圖の如く, NO_2 , $H \cdot CHO$, H_2O , I_2 の各2%の添加は著しく反應を促進する。この中特に注目すべきは水蒸氣の促進作用である。



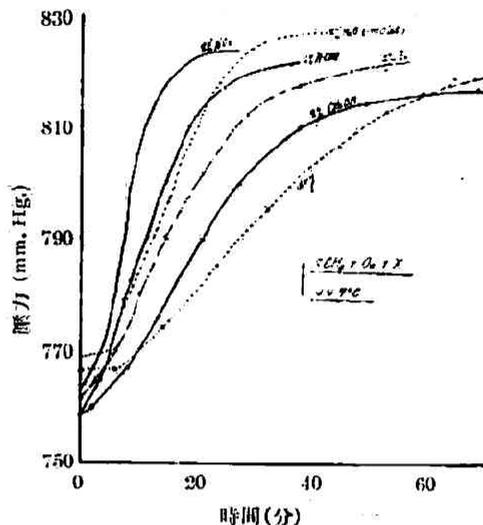
第四圖



第五圖

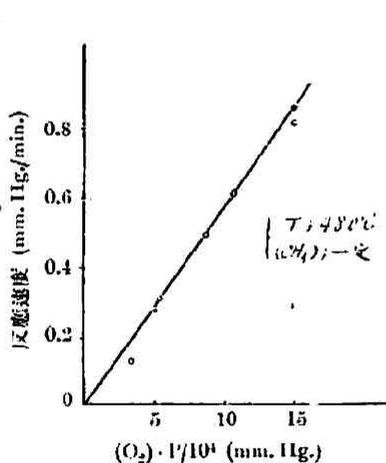


第六圖

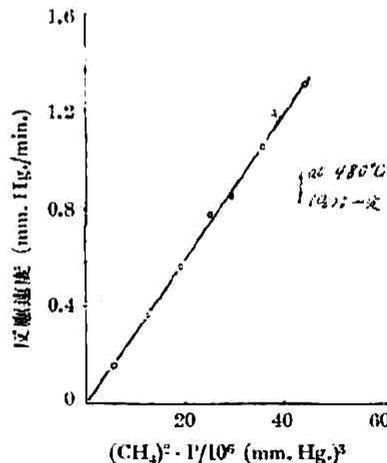


第七圖

尚 Bone, Wheeler¹⁾ は加熱温度 300~400°C, 常壓に於ける實驗に依り, 同一實驗條件の下に於ては $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ の反應速度が $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $2\text{CO} + \text{O}_2$ の何れの反應速度よりも大なる事を發見してゐる. 又 Hinshelwood²⁾ 及び Fort³⁾ は容器の容積を小にすると反應速度は著しく減少し, 反應速度はメタン濃度の 2~3 乗, 酸素濃度の 1~2 乗により決定される事を發見した. 是は上述 Bone, Allum の實驗結果と定性的に類似してゐるがこの問題は更に Norrish 及び Foord⁴⁾ に依つて定量的に確認せられた. 第八圖はその實驗結果を示す. (尚この酸化速度と成分氣體の濃度との關係は後に述べる如く Norrish に依り動力學的に誘導せられた.)



第八圖 (a)



第八圖 (b)

(b) 反應生成物と酸化過程

多数の研究者に依つて爲された實驗結果を綜合すれば, 低壓に於けるメタン酸化反應の生成物は次の如くである.

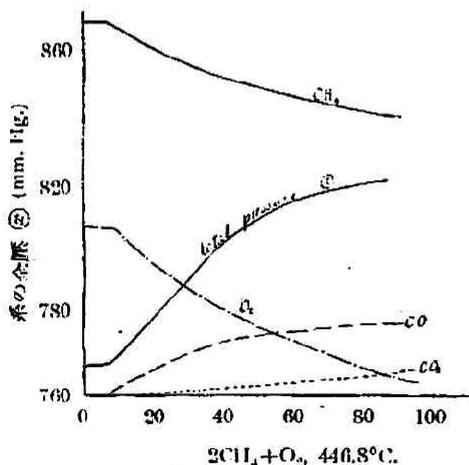
- (i) 反応の主生成物は CO , $\text{H}\cdot\text{CHO}$, H_2O 及び CO_2 であつて、
- (ii) 緩徐燃焼反応に於ては反応の全期を通じて $\text{CO}/\text{CO}_2 > 1$ であるが、爆発に於ては發炎迄は常に $\text{CO}/\text{CO}_2 > 1$ 、發炎後は $\text{CO}/\text{CO}_2 \leq 1$ となる。
- (iii) メタンよりも高級な脂肪族炭化水素に於て屢々捕獲されてゐる有機過酸化物の存在はメタンの酸化に於ては、未だ直接的には認められて居ない。
- (iv) 酸化過程に於て $\text{H}\cdot\text{CHO}$ の生成速度が増大する時酸化速度も亦急激に増大するが、 $\text{H}\cdot\text{CHO}$ の生成量は一定限度を超へず發炎後は $\text{H}\cdot\text{CHO}$ は消失する。又 $\text{H}\cdot\text{CHO}$ は反応の早期より存在し反応出發物中に微量の $\text{H}\cdot\text{CHO}$ を添加すれば反応の時間的遅れが無くなる。
- (v) CH_3OH の生成は低壓に於ては特殊な實驗條件の下に行はれた場合を除き一般には認められぬ。
- (vi) H_2 は中間生成物として生成されるが、少量で爆発後は消失する。

この (iv) に依ればメタンの酸化反応に於ては $\text{H}\cdot\text{CHO}$ が非常に重要な役割を果し、メタンの酸化反応は少量の $\text{H}\cdot\text{CHO}$ の生成に依り開始されると思はれる。而して $\text{H}\cdot\text{CHO}$ は初反應 (Primary reaction) として固相表面に於て生成するとの觀方が今日では有力である。その實驗的根據としては間接的ではあるが次の二つを挙げ得る。

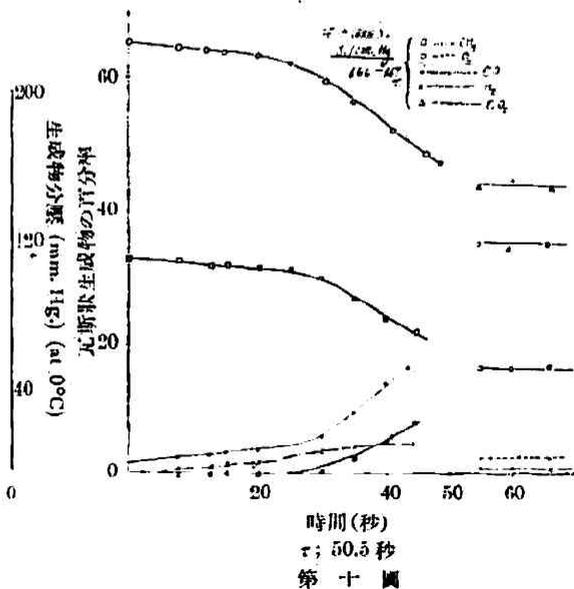
(イ) Bone 及び Wheeler⁶⁾ は流動法を用ひ加熱溫度約 450°C 、壓力 $350\sim 600$ mm. Hg. に於て反應容器に多孔性陶磁器の破片を填充した所非常に多量、即ち反應したメタンの $13\sim 20\%$ の $\text{H}\cdot\text{CHO}$ を得た。

(ロ) Steacie 及び Plewes⁷⁾ に依れば C_2H_6 の燃焼に於て $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ が表面反應の結果生成される。

緩徐酸化に於ける反應生成物の時間的變化の一例を第九圖に示した。Bone 及び Allum⁸⁾ に依れば同圖及び反應全期に互る $\text{C}:\text{H}_2:\text{O}_2$ の計算値より次の結論を得る。



第九圖



第十圖

- (1) 最初の6分間に於ては過酸化物は生成されず、等量(メタン反応量の0.17%に當る)の $\text{H}\cdot\text{CHO}$ と H_2O のみが生成されたと思はれる。
- (2) 酸化が進めば炭素の酸化物並びに H_2O の生成は急に増大するが $\text{H}\cdot\text{CHO}$ の生成は急激には増大しない。
- (3) 更に酸化が進行すればメタンの消費速度は却て時間と共に減少するが、酸素の消費速度は逆に時間と共に増加し中間生成物が急に酸化される事を示す。

尙比較の爲に爆發反應の場合の例を示せば、Gamer⁸ 及び Ham⁹ が石英反應管を用ひて得た結果は第十圖の如くである。分析はテプラー・ボンプを使用して爲された。第十圖には氣體生成物のみを挙げたが尙この他に少量の $\text{H}\cdot\text{CHO}$ 及び分析試料の約3%に相當する液狀有機物を得てゐる。 $\text{H}\cdot\text{CHO}$ 濃度の時間的變化は第一表に見られる。發火後に於て H_2 及び $\text{H}\cdot\text{CHO}$ が認められるのは同研究者に依れば反應管の剩餘空間 (dead space) に残つてゐたメタンの酸化に起因すると解せられてゐる。

第一表 爆發反應に於ける $\text{H}\cdot\text{CHO}$ 殘存量

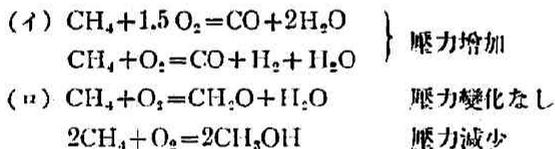
温度 (T °C)	發火前* (15-20秒)			發火後 (10秒)	
	700			703	
壓力 (cm ² Hg)	8.24	8.62	8.77	9.57	9.86
$\text{H}\cdot\text{CHO}$ 殘量 (g×10 ⁴)	3.33	4.04	4.44	1.42	1.48
反應出發量に對する百分率	0.474	0.456	0.515	0.069	0.071

* 爆發誘導期間 50.5秒

第十圖及び第一表は以下の如く要約される。

(1) 前反應促進期 (0-20秒)

この期間には壓力變化は殆ど認められない。従つて反應が起つたとすれば壓力増加反應と壓力減少反應とが重疊してゐると考へられる。尙此の期間に於て少量の CO , $\text{H}\cdot\text{CHO}$ 並に微量の水素が分析されてゐる事を併せ考へると次の反應の生起を想像し得る。

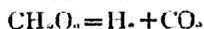
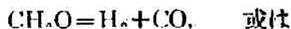


同研究者は氣體生成物を除いた他の反應生成物の $\text{C}:\text{H}_2:\text{O}_2$ の値(計算値)より CH_3OH 生成反應を支持して居るが直接メチルアルコールが分析された譯でなく、又 CH_2O が器壁で縮合する事も考へられるのでこの見解を強く主張する事は無理かと思はれる。

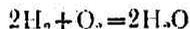
(2) 反應促進期 (20-50.5秒)

此の時期に於ては H_2 , CO , CO_2 の生成速度が促進されるが特に次の二點が注目される。

- (イ) 水素は時間と共に増加し約35秒後に平衡値に達し、發火により全部消費される。之は



なる熱分解に依て H_2 の生成量は増加し、斯くして生成した H_2 は不安定の爲



の反応により消失する事に依ると解せられた。 CH_2O の熱分解が比較的低温でも起る事は Medvedev⁹⁾ 等の既に報告する所である。

(v) 發火直前に於ける CO の生成速度は CO_2 のそれに比して遙に大であるが發火後は CO は殆ど CO_2 に酸化される。

(3) 發火期 (50.5秒)

上記の實驗結果より Garner 等に依れば發火は反應促進期に於て蓄積せられた CO の酸化に起因すると解せられた。この問題に就ては後に觸れる事とする。

(B) 高壓に於ける研究

メタンの高壓に於ける酸化反應に就ては目下の所少數の研究が發表されてゐるに過ぎないので其等の研究結果から確定的な意見を述べる事は差控へねばならぬ。

Newitt 及び Haffner¹⁰⁾ は高壓に於て酸化の初期反應を確める目的から Ni-Cr-Mo 鋼製反應容器を用ひ高壓に於ける酸化反應を研究した。

熱力學的計算に従へば反應の遊離エネルギーは次の如くである。

(反 應)	(遊離エネルギー)
(i) $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CH}_3\text{OH}$	$2 \times 2,9730 \text{ cal}$
(ii) $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2 \times 2,0640 \text{ ,,}$
(iii) $2\text{H} \cdot \text{CHO} + \text{O}_2 = 2\text{H} \cdot \text{COOH}$	$2 \times 8,1540 \text{ ,,}$

従つて壓力を大にすれば (i), (iii) の反應が促進せられ、(ii) に依て生成した $\text{H} \cdot \text{CHO}$ の消費が豫期せられる。又反應の遊離エネルギーより見れば加熱温度の上昇に依り上述の反應は何れも促進せられ酸化は完全に進むものと考へられる。即ち氣體の壓力を大にし加熱温度を比較的低温に保てば CH_3OH が生成され易いと思はれる。然し一方動力學的見地よりすれば壓力の増加は反應速度を大にするから CH_3OH の生成量を大にするには燃焼に依て發生する熱を分散して實驗中あまり温度が上昇しない様にせねばならぬ。この目的より $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 6.5 \text{ X}$, ($\text{X} = \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$) の組成が選ばれた。實驗結果を要約すれば次の如くなる。

(a) 加熱温度の影響 (第二表)

第二表より分る如く。

(イ) $8.1 \text{ CH}_4 + \text{O}_2$ なる組成に就て反應生成物の時間的變化を見るに CH_3OH の生成度は CH_4/O_2 と共に増加して極大値に達し、 H_2O 及び CO_2 が反應を抑制し初めると共に CH_3OH の生成度も減少する。

(ロ) 特定の壓力の下では CH_3OH 及び $\text{H} \cdot \text{CHO}$ の生成残存に最適の温度があり、その温度を越せば CH_3OH , $\text{H} \cdot \text{CHO}$ は共に減少する。

(b) 壓力の影響 (第三表)

同表より見れば豫期の如く。

(イ) 初壓の増大は CH_3OH の生成を促進し、同時に $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H} \cdot \text{CHO}$ も増大する。

第二表 CH₃OH 及び H·CHO の残存に對する温度の影響

組成: CH₄/O₂=8.1/1

初期加熱温度(°C)	反應に依る温度上昇度(°C)	時 間		氣體生成物中の比 CO/CO ₂	CH ₄ の反應量に對する残存量(%)		CH ₃ OH/H·CHO
		誘導(分)	反應*(分)		CH ₃ OH	H·CHO	
初壓, 48.2 氣壓							
360	7	14	12	0.28	3.2	0.5	6.4
367	7	7	8	0.04	5.2	0.5	10.4
370	9	5	4	0.15	11.2	0.7	16.0
373	12	1.5	4	0.21	13.7	0.7	19.6
375	—	—	2	0.21	13.7	0.8	17.1
377	12	1	2.5	0.03	12.5	0.9	13.9
393	16	—	1	0.21	11.0	0.7	15.7
初壓, 106.4 氣壓							
336	4	55	35	0.05	10.1	0.30	33.6
339	10	14	22	0.01	14.1	0.36	39.2
341	14	2.5	9.5	1.5	22.3	0.75	29.4
343	10	—	12	1.0	20.0	0.93	21.5
347	17	2.5	5.5	—	16.6	0.30	55.3
352	26**	1	1	3.9	9.8	0.95	10.3
355	37**	0	1	4.2	3.8	極微量	—
初壓, 150 氣壓							
335	13	14	33	0.04	11.9	0.3	39.6
341	17	5	33	0.06	19.0	0.6	31.6
343	32	—	0	2.1	21.1	0.4	52.7

- * 反應が略平衡に達する迄の時間
- ** 多分發火が起つたと推察される場合

第三表 CH₃OH, H·CHO の残存に對する壓力の影響

組成, 8.1 CH₄+O₂

初 壓 (氣壓)	加熱温度(°C)	反應に依る温度上昇度(°C)	酸化時間(分)	CO/CO ₂	CH ₄ の燃焼量に對する残存量(%)		CH ₃ OH/H·CHO
					CH ₃ OH	H·CHO	
10	400	2	10	0.06	1.1	0	—
25	385	4	7	0.15	4.8	0.66	7.3
40*	372	6	15	0.05	6.1	1.20	5.1
48	373	12	4	0.35	13.7	0.8	17.1
106.4	341	14	12	—	22.3	0.75	29.7
149*	341	17	16	0.08	19.0	0.60	31.6

- * 多分發火したと推察されるもの

(u) 反応時間 4~12 分, 反応に依る温度上昇が 14°C 以下の時 CH_3OH 及び $\text{H}\cdot\text{CHO}$ の生成残量が大きい。

(c) 稀釋物の影響 (第四表)

同表より見れば

(イ) 稀釋物の添加は同量のメタンを加へた場合に比し CH_3OH , $\text{H}\cdot\text{CHO}$ の生成量を減ずるも $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}\cdot\text{CHO}$ は却つてメタンを加へた場合よりも大になる。

(ロ) 稀釋物が不活性氣體 (N_2) であるか, 或は燃焼に際して生成される不燃性生成物 (H_2O , CO_2) であるかに依る差異は殆ど認め難い。

第四表 稀釋物の影響

初期組成 $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 +$	加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応に依る 温度上昇度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応時間* (分)	反應生成物中の殘存量 (c.c. at N.T.P.)		$\text{CH}_3\text{OH}/$ $\text{H}\cdot\text{CHO}$
				CH_3OH	$\text{H}\cdot\text{CHO}$	
6.5 N_2	397	3	16	48	2.7	17.9
6.5 H_2O	400	2	2	43	1.6	26.9
6.5 CO_2	390	4	8	50	3.0	16.7
6.5 CH_4	397	12	1	80	4.6	15.7

* 反應が略飽和に達する迄の時間

尙反應生成物の分析結果を要約すれば次の如くなる。

- (i) 定性的には $\text{H}\cdot\text{COOH}$ の生成が認められたが極めて微量の爲定量出来なかつた。
- (ii) 過酸化物は定性的にも定量的にも検出されない。
- (iii) H_2 の生成も, 炭素の遊離も認められなかつた。

同研究者は該研究に於て反應開始の時間的遅れ (time lag) が著しく長い點より考へて, CH_4 の酸化は恐らく表面効果に依るものと解し高壓に於ける實驗結果より類推して低壓酸化の場合にも初期反應として CH_3OH を生じ, 斯くして生成せられた CH_3OH が更に高次の酸化過程を誘起, 以下同様に酸化過程が進むとする Bone 一派の所謂“水酸化説” (Hydroxylation theory) を支持してゐるが, 前に述べた如く初反應として $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ に依る CH_2O の生成説が有力であり, 又 Neumann,¹¹⁾ Pease,¹²⁾ Pope¹³⁾ 等に依ればプロパン, ブタン等メタンより高級の炭化水素の酸化反應 (常壓で行はれた) に於て有機過酸化物が捕獲されてゐる。従つてメタンの場合には中間生成物として生成せられた過酸化物が不安定の爲更に分解を起し, 分解生成物が次の酸化反應に與る爲に過酸化物自体は分離されないと云ふ事も一應考へられるので, 單に高壓に於ける CH_3OH の生成から低壓酸化の初期反應を CH_3OH の生成反應と斷定する事は出来ない。

又 Newitt 及び Szego¹⁴⁾ は流動法を用ひて高壓に於けるメタンの緩徐酸化を研究した。實驗條件としては, 加熱温度 $400\sim 430^{\circ}\text{C}$, 壓力 50 氣壓, 試料の組成は (a) CH_4 90%, O_2 3%, N_2 7%; (b) CH_4 90%, O_2 5%, N_2 5% の兩種で流速は加熱時間に逆比例する様にした ($75\text{ l./5}\sim 30\text{ sec.}$).

その實驗結果は第五表に示される。尙同表及び反應生成物の分析結果を要約すれば,

- (i) 分析結果に依れば H_2 , $\text{H}\cdot\text{COOH}$ は生成されず, 略等量の CO 及び CO_2 を生成した。
- (ii) 流速を増大すれば CH_3OH の生成度は急激に増大する。

第五表 高壓に於けるメタンの緩徐酸化(流動法)

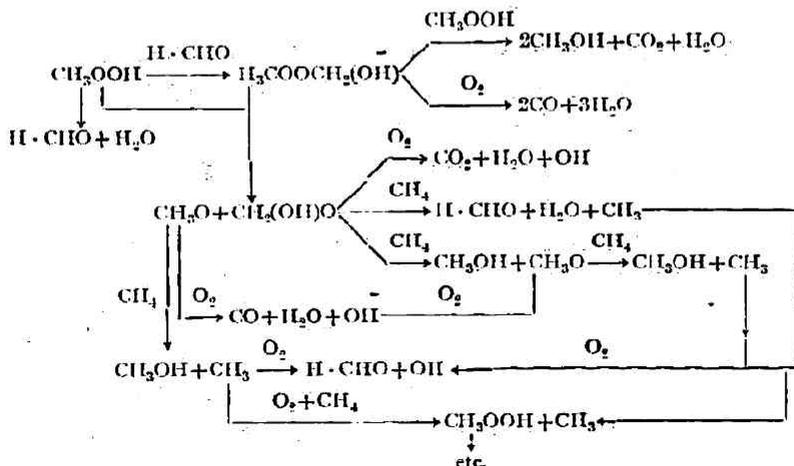
初期組成	加熱温度 (°C)	反応に依る温度上昇度 (°C)	加熱時間(秒)	CH ₄ の反応量に對する生成殘存量(%)	
				CH ₃ OH	H·CHO
(a)	430	5	5	51	4.1
	430	5	7	49	3.2
	410	15	10	43	3.2
	400	28	20	12	2.2
(b)	410	35	5	29.0	1.4
	410	46	7	18.0	0.9
	400	75	30	3.0	1.0

この結果は上記 Newitt 及び Haffner の實驗結果と良く一致してゐる。

更に又 Lewis¹⁵⁾ は次の實驗事實並びに假定の下に以下に述べる様な高壓に於けるメタンの酸化過程——“過酸化物説”(Peroxide theory)——を支持してゐる。即ち

- (1) 上記 Newitt, Haffner, Szego 等の高壓に於ける研究結果より見れば、多量の CH₃OH が生成せられ CH₃OH の生成量は酸素濃度の増加に従つて減少する。その他の生成物は CO, CO₂, H₂O 及び少量の H·CHO である。
- (2) Riech¹⁶⁾ 等の研究に依れば CH₃OOH (methyl peroxide) は極めて不安定で室温以上に加熱したり、或は金屬表面に接觸せしめると容易に分解する。従つて酸化の中間生成物としてメタンの過酸化物即ち CH₃OOH を捕獲する事は望めない。又同者に依れば過酸化物の通有性として CH₃OOH は H·CHO と結合して CH₃OOCCH₂(OH) (oxydimethyl peroxide) を作る傾向が強い。
- (3) 同じく又 Riech 等に依れば、アルカリ性水溶液中に於ける分解状態より考へて CH₃OOCCH₂(OH) → CH₃O + CH₂(OH)O の如き遊離基分解が想像される。

而してこの CH₃ 基は二分子衝突に依り直接酸素分子と結合せず、メタン濃度の大きな時にはメタン分子との三重衝突、即ち CH₃ + O₂ + CH₄ → CH₃OOH + CH₃ に依つて過酸化物が生成され、又遊離基相互間の反應は主反應に比し極く稀にしか起らず略し得るものと假定すれば、次の如き酸化過程を考へ得る。



今 Lewis に依り主張せられたこの過酸化過程の枝反応に就ては尙疑問とすべき点もあるが、既述の如く Neumann, Pope, Pease 等の研究に依れば他の炭化水素の酸化反応に於て、中間生成物として有機過酸化物の存在が報告せられてゐるのでメタン酸化の初期反応を過酸化物の生成とする所謂“過酸化物説”も一考すべきものと思はれる。

(C) 固体表面の影響

既に述べた如く Semenoff の“気相系連鎖分枝機構”説に依れば連鎖反応の特質として次の關係が擧げられる。

$$\phi = \frac{\delta - \beta}{\beta} = C P^m e^{-E/RT} \tag{2}$$

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta} \tag{5}$$

而して Semenoff の説には次の假定が存する。

- (i) 低温の場合を除いて高温に於ては連鎖運傳體(活性中心)は均一気相系に於て發生し固相表面に於ては發生しない。
- (ii) 連鎖運傳體は低壓に於ては固相表面に衝突する事に依つて活性を消失する。但し壓力の大なる時には氣相中の三重衝突に依ても活性を失ひ得る。

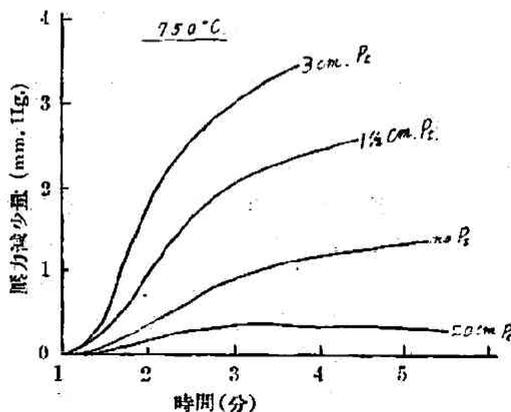
然るにこの考へは以下に述べる如く新に検討の必要を生ずるに至つた。

(a) 導入金属表面の影響

Semenoff 等の説に従へば低壓に於ては固相表面は一方的に連鎖運傳體の破壊にのみ働くから反應容器内に他の固体表面を導入した場合には固相表面積の増加は必然的に連鎖運傳體の破壊確率 β を増大し、従つて ϕ の値及び反應速度は表面積の増加につれて一方的に減少する事が豫期される。然るに最近に於て Poljakow 及び Komejeva¹⁷⁾ は低壓に於けるメタンの緩徐酸化並びに爆發反應の研究に關して上記の豫想と相反する新しい事實を發見した。即ち Poljakow 等は石英製反應管(直径 2 cm., 全長 10 cm.), 組成 $CH_4 + 2O_2$, 壓力 20~30 mm.Hg. 加熱溫度 700~850°C の條件に於て螺旋狀に卷いた白金線を反應管に導入した所、第六表及び第十一圖に要約した様な結果を得た。

表中 ϕ は同一溫度の實驗に於て得た種々の $\Delta P-t$ 曲線を、適當に時間の單位を選んで同一曲線上に歸せしめた場合の ϕ に相當し、 ϕ/ϕ_0 は従つて同一溫度の實驗に於ては一定値を取り、Semenoff の連鎖反應 $\Delta P = Ne^{kt}$ の特性を指示する數値と考へられてゐる。同表及び圖より明かなる如く

- (イ) 一定溫度の實驗に於ては ϕ/ϕ_0 なる指數は略一定の値を取り、導入白金表面の大きさには無關係である。
- (ロ) ϕ の値は白金表面積の大きさに依存



第十一圖

第六表 導入白金線の影響 (I)

実験条件		T°C	$\frac{1}{T_{obs.}} \cdot 10^4$	ϕ/ϕ_0	$\left(\frac{t}{\Delta p}; \text{mm. Hg.}\right)^\phi$	$\left(\frac{t}{\Delta p}; \text{mm. Hg.}\right)^\phi$
初 歴	導入白金線の長さ					
30 mm. Hg., 白金線なし		800	9.3	3	2.4	0.04
		750	9.7	0.1	0.8	0.013
		700	10.3	0.7	0.56	0.009
		850	8.9	2	2.5	0.04
20 mm. Hg., 1½ cm Pt		750	9.7	1	1.25	0.02
		700	10.3	0.5	0.6	0.01
		850	8.9	3	3	0.05
20 mm. Hg., 3 cm Pt		800	9.3	2	2	0.03
		750	9.7	1	1	0.02
		850	8.9	3.6	2.1	0.035
60 mm. Hg.,* 20 cm Pt		800	9.3	1.5	0.9	0.015
		750	9.7	1	0.6	0.01

* 爆発限界内にあり

し白金線の長さを増すに従つて ϕ は最初増加するが、白金線の一定長に於て極大値に達し更に同相表面(白金線)を増大すれば ϕ は却つて減少する。

換言すれば白金線の導入は或る長さ迄は反応を促進するが白金線の長さが或る限度を越せば反応は反對に著しく抑制される。

(ハ) 過剰の白金表面の存在は爆発反応をも著しく抑制し、圖より見る如く例へば 700°C, 60 mm. Hg., 20 cm. Pt に於ては反応は非常に緩徐になる。

この中第二の結果は従來 Semenoff や Hinshelwood に依つて主張せられて來た“氣相系連鎖分枝機構”に依つては理解出来ぬ事實である。今若し連鎖反應の動力學を支配する法則が觸媒の有無に關係なくメタンの酸化反應に適用出来るものとすれば、Semenoff の誘導した如く ϕ は次式に従ふ。

$$\phi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} = C P^{m_0} e^{-E/RT}$$

故に ϕ の値が増大する爲には、連鎖形成の生命期 $\Delta\tau$ が減少するか、同相表面に於ける連鎖破壊の確率 β が減少するか、或は又連鎖分枝の確率 δ が増大するか、この三種の内少く共何れか起らねばならぬ。

(i) 連鎖形成の生命期 $\Delta\tau$ は觸媒の活性度により非常に左右される。即ち白金線を長くすれば $\Delta\tau$ は小さくなり従つて ϕ は増大する。然しこの考へに従へば白金線の全長が増すにつれて ϕ の値は單一方向に減少する筈であるが、實驗結果は之に反して ϕ に極大値の存する事を示してゐるので單に $\Delta\tau$ の影響のみを以てしては上の實驗結果を合理的に解し得ない。

(ii) 同様に同相表面に於ける連鎖の破壊確率 β の表面積増加に依る増大のみを以てしてもこの實驗結果を説明する事は出来ない。

(iii) 従つて上記実験結果を合理的に解釋する爲には固相表面に於て連鎖過渡體の破壊のみならず連鎖過渡體の發生も起る事を假定し、斯くして固相表面に發生した連鎖過渡體が氣相系の連鎖へ移行すると考へねばならぬ。

この考へが即ち Poljakov 等の所謂“不均一、均一觸媒機構”(Heterogene-Homogene Katalyse)であつて、こゝに於て Semenov の“氣相系連鎖分枝機構”は少くとも或程度の修正を必要とするに至つた。Poljakov の説に依れば導入白金表面は或限度迄は表面反應に依る連鎖過渡體の發生に働き、白金表面積が或限度を越へて更に増大すれば連鎖過渡體の破壊作用が大になる爲 β の増大速度が δ の増大速度を越え従つて ϕ は減少するに至る。この様にして ϕ に極大値が存在すると解したのであるが、白金線の長さが一定限度を越した場合に於ける抑制機構に関しては堀場・後藤¹⁹⁾の酸水素反應に於ける同様の研究に依れば Poljakov 等の意見は再検討の必要がある。

尚 Poljakov 等¹⁹⁾は組成 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, 壓力 80 mm.Hg. の場合に於ける白金表面の影響に就て上に述べた實驗と同一の結果を得た。第七表、第十二圖はその實驗結果を示す。

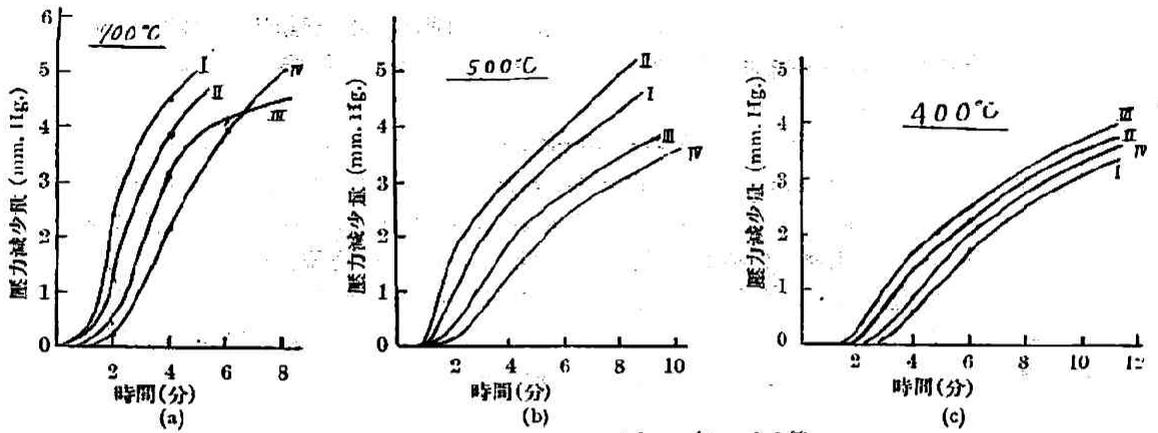
第七表 導入白金線の影響 (I)

實 驗 條 件		T°C	$\frac{1}{T_{obs.}} \cdot 10^4$	ϕ/ψ	(t: 分)
初 壓 (mm. Hg.)	白金線の長さ (cm)				
80	白金線なし	700	10.3	1.1	0.99
		500	12.9	1.0	0.9
		400	14.8	0.9	0.81
		700	10.3	1.5	1.8
80	1	500	12.9	1.0	1.2
		400	14.8	0.5	0.6
		700	10.3	1.25	1.0
80	2	500	12.9	1.0	0.8
		400	14.8	0.6	0.48
		700	10.3	1.2	0.8
80	5	400	14.8	0.8*	0.6

従來 Semenov や Hinshelwood 等に依つて展開せられ來つた連鎖機構に於ては最初の活性化過程の起る場所が氣相であるか、或は然らずして固相表面であるかと云ふ問題にはあまり觸れなかつたのであるが、この問題の解決は反應機構の解明上非常に重要な事と思はれる。既述の如く Bone,⁹⁾ Steacie¹⁰⁾ 等の研究より見てメタンの低壓酸化に於ては H-CHO が反應の初期に於て表面反應の結果生成すると思はれる事と併せ考へると Poljakov 等の研究は他の例へば酸水素の交叉氣流に關する Haber-Alyea²⁰⁾ の實驗や、堀場・後藤¹⁹⁾の研究等と共に最初活性化過程の行はれる場所に就て重要な問題を提示し“氣相系連鎖分枝機構”を再検討する有力な根拠となつた。

(b) 器壁上に於ける鹽類被覆の影響

表面反應並びに連鎖過渡體の衝突に依る活性消失より考へて器壁を種々の物質で被覆する



$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, P: 80 mm. Hg.

- I 1cm. 白金線
- II 2 "
- III 5 "
- IV 白金線ナシ

第十二圖

第八表 鹽類の抑制作用

器壁の状態	混合氣體の組成	最低生成温度 (°C)		
		CO ₂	H·CHO	不飽和炭化水素
Original	a	250	250	240
被覆物除去	b	190	190	210
HF 處理	b	150	80	150
LiF 被覆	c	170	—	190
LiCl "	c	360	—	—
LiBr "	c	360	—	—
LiJ "	c	410	—	420
NaF "	d	180	—	180
NaCl "	d	370	—	350
NaBr "	d	430	—	—
NaJ "	d	440	—	—
KF "	a	220	220	220
KCl "	a	390	—	—
KBr "	b	510	520	—
KJ "	b	540	450	—
RbF "	d	220	—	—
RbCl "	d	400	—	390

備考 (1) 組成: メタン原料 坑内の天然瓦斯

CH ₄	70%
CO ₂	1.6%
O ₂	0.9%
N ₂	残餘

(2) 流速, 3立/時間

a	原料+38.7%	O ₂
b	原料+34.5%	O ₂
c	原料+38.5%	O ₂
d	原料+52.7%	O ₂ (爆発限界内にあり)

事に依り反応が著しく影響される事は容易に豫想される所であつて、事實問題を炭化水素の緩徐酸化に限つても Pease,²¹⁾ Pease 及び Munro,²²⁾ Schnit²³⁾ 等はプロパン及びブタン等の緩徐酸化に於て器壁を KCl で蔽ふ事に依り反応速度に著しき低下を來し、反應開始温度は上昇し、更に Pease²¹⁾ 等に依れば KCl の被覆は反應生成物中の過酸化物を殆ど消失せしめる事が知られてゐる。この場合 KCl 被覆に依る過酸化物の消失は Pease 等に依れば、炭化水素の酸化反應過程に於て過酸化物が重要な役割を爲さぬ證據であつて“過酸化物説”に反する有力な事實であると解釋せられた。

又 Jorissen 及び Lebbink²⁴⁾ は流動法に依り試料として炭坑内の天然瓦斯を用ひ、器壁を種類のアルカリハライドで被覆した場合に於ける CO₂ 及び H·CHO の最低生成温度を以て鹽類の抑制作用を比較した。その結果に依れば第八表に見られる如く

(i) 同一金属 (Me) のハライドに就ては抑制作用は次の順序に従ふ。



(ii) ハロゲン元素 (X) を同じくする鹽類の場合には抑制作用の順序は次の如くなる。



(iii) アルカリハライドに於て金属元素とハロゲン元素の内何れの部分が抑制作用に就て大なる影響を與へるかと云ふ問題はこの實驗結果だけでは断定出来ない。

[II] 爆 發 反 應

前述の如く Semenov の“連鎖機構”に従へば次の諸關係が誘導される。

t の小さな範圍に於ては (1) が成立

$$W = Ae^{kt} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} = Cl^m e^{-k/\Delta\tau} \quad (2)$$

$$A = \frac{n_0}{\phi \cdot \Delta\tau} \quad (3)$$

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta} \quad (4)$$

t の比較的大な範圍に於ては次式が成立す。

$$\Delta P = N \cdot e^{kt} \quad (5)$$

尙反應の全期を通じては反應速度は次式に依り與へられる。

$$W = \frac{x_\infty \cdot \phi \cdot e^{-\delta t}}{(1 + e^{-\delta t})^2} \quad (1)'$$

但し x_∞ は反應物質の全量、 θ は反應速度が最大に達した時を原點とする時間を表す。

又定常反應と爆發との限界條件は (4) 式より明かなる如く

$$\delta \geq \beta \quad (6)$$

(1) 式に於て t の小な範圍内で反應速度が最大に達するものと假定すれば、定常、爆發兩反應

の限界に於ては次式が成立する.

$$Ac^{st} = W_k \quad (7)$$

但し W_k は限界(或は臨界)反応速度で一定と考えられる故爆発に於ては次式を得る.

$$\phi \cdot \tau = \text{一定} \quad (8)$$

但し τ は一般に誘導期間 (Induction period) と稱せられる.

$$\text{又 (1)' より } W_{\max.} = \frac{1}{4} (x_{\infty} - \phi)$$

$W_{\max.}$ は即ち W_k を表すと解せられるから爆発に際しては次式を得る.

$$\phi \cdot x_{\infty} = \text{一定} \quad (9)$$

Lewis¹⁵⁾ は連鎖遷傳體が表面反應の結果發生し衝突に依り器壁で其活性を失ふと假定し、連鎖遷傳體の擴散に依る濃度變化より以下に述べる關係を誘導した.

今球狀反應器(半径 r) の中心より ρ なる距離に於ける連鎖遷傳體の濃度を n とすれば

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) + \delta n + n_0 \quad (10)$$

D ; 擴散係數

今 n_0 が一般に他の項に比して小と考へ省略すれば,* 定常状態に於ては

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) + \delta n = 0$$

之を解けば

$$n = A/\rho \cdot \sin \sqrt{\delta/D} \rho \quad (11)$$

但し A は積分常數である.

又連鎖遷傳體の平均濃度を \bar{n} とすれば

$$\begin{aligned} \bar{n} &= 3/r^3 \int_0^r n \rho^2 d\rho \\ &= \frac{3AD}{\delta r^3} (\sin \sqrt{\delta/D} r - \sqrt{\delta/D} \cos \sqrt{\delta/D} r) \end{aligned} \quad (12)$$

又定常状態の限界條件は次により與へられる. 即ち

(氣相中を通じて連鎖遷傳體の分枝する割合)

* n_0 を省略しない時は上述と同様に處理する事に依り (10) 式の代りに次式を得るが兩者は只係數を異にするのみである.

$$\bar{n} = \frac{\frac{\delta}{\pi^2} n_0}{\left[\frac{\pi^2 D}{\delta r^2} - 1 - \frac{2\lambda}{\epsilon r} (1 - \epsilon) \right] \delta}$$

=(固相表面に於ける連鎖破壊の割合)

-(固相表面に於ける新連鎖遷傳體生成の割合)

又固相表面に於ける連鎖破壊率を ϵ , 連鎖遷傳體の平均自由行程を λ , 連鎖遷傳體の初期濃度 (氣相中に於ける) を n_0 とすれば上の限界條件より次式を得る.

$$\Lambda = \frac{\epsilon \bar{v}}{4} \frac{\gamma n_0}{\gamma \sin \sqrt{\delta/D} (\gamma - \lambda) - D \sin \sqrt{\delta/D} \gamma + \sqrt{\delta/D} \gamma \cos \sqrt{\delta/D} \gamma} \quad (13)$$

但し \bar{v} は遷傳體 (器壁から λ の距離以内にある) の平均速度を示す.

$$\text{又} \quad D = \bar{v} \lambda / 4 \quad (14)$$

と置き, * 且つ實際には $\lambda \ll r$ の場合が多く取扱はれるので $\lambda \ll r$ と考へ, n が負値を取らぬ爲には $\sqrt{\delta/D} r \leq \pi$, 故に $\cos \sqrt{\delta/D} \lambda \approx 1$, $\sin \sqrt{\delta/D} \lambda \approx \sqrt{\delta/D} \lambda$ と置き得る.

従つて (12), (13), (14) 式より次式を得る.

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{n_0}{\left[\frac{\epsilon \gamma}{\lambda} \cdot \frac{1 - \sqrt{\delta/D} \lambda \cot \sqrt{\delta/D} \gamma}{1 - \sqrt{\delta/D} \gamma \cot \sqrt{\delta/D} \gamma} \right] \delta} \\ &= \frac{n_0}{\left[\frac{\epsilon \gamma}{\lambda} \cdot \frac{1 - \lambda/r}{1 - \sqrt{\delta/D} \gamma \cot \sqrt{\delta/D} \gamma} - (1 - \epsilon) \right] \delta} \quad (15) \end{aligned}$$

爆發限界を越へれば $\bar{n} = \infty$ となる故爆發限界に於ては $\sqrt{\delta/D} r \rightarrow \pi$, 従つて $1 - \sqrt{\delta/D} r \cot \sqrt{\delta/D} \gamma \approx \frac{1}{\frac{\pi}{\gamma} \sqrt{\delta/D} - 1}$ となり, $\lambda/r \ll 1$ なる故 (15) 式は (16) 式の如く變形される.

$$\bar{n} = \frac{n_0}{\left[\frac{\epsilon \gamma}{2\lambda} \left(\frac{\pi^2 D}{\delta r^2} - 1 \right) - (1 - \epsilon) \right] \delta} \quad (16)$$

爆發が起れば (16) 式の分母は零となる故爆發に於ては (17) 式を得る.

$$\delta = \frac{\pi^2 D}{r^2} \cdot \frac{1}{1 + (2\lambda/\epsilon \gamma) (1 - \epsilon)} \quad (17)$$

(17) 式は δ , D (従つて壓力 P , 或は密度 P/Γ), 及び γ , ϵ 相互間の關係を示してゐる.

(A) 爆發限界壓に對する氣體組成, 加熱温度等の影響

(a) 爆發限界壓と氣體組成との關係

Neumann 及び Serbinoff⁽²⁴⁾ が石英製反應管を用ひて得た結果は第十三圖の如くである. 圖より明かなる如く

* 通常 $D = \bar{v} \lambda / 3$ となるが上の場合に於ては自由行程を總て平均自由行程に等しいと假定して計算を行った爲 $D = \bar{v} \lambda / 4$ を得る.

(i) メタン濃度の一定限度内に於ては下限界壓, 上限界壓, 及び第三限界壓の三種の限界壓が存在する.

(ii) メタン濃度がこの限度より増せば熱爆發半島は全く消失する. 又メタン濃度がこの限度より減少しても第三限界壓が消失すると共に熱爆發半島も次第に消失する傾向を示す.

(b) 誘導期間, 發火溫度, 壓力相互間の關係
上に述べた (2) 及び (8) 式より爆發に於ては次の關係が得られる.

$$P^m e^{-E/RT} \tau = \text{一定常數} \quad (18)$$

(18) 式より P の一定値に對しては次式を得る.

$$\log \tau = E/RT + C' \quad (19)$$

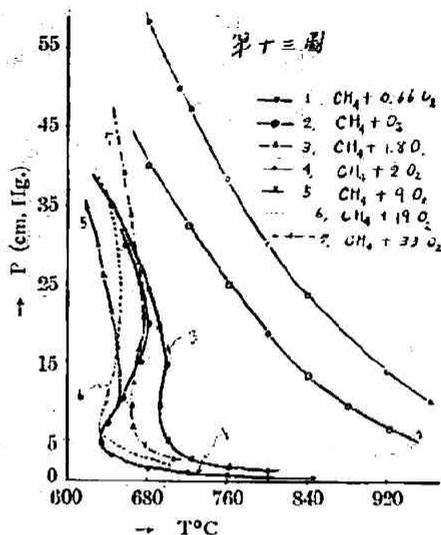
又爆發に於ては (9) に依れば $\phi \cdot x_{\infty} = \text{常數}$, 反應物質の全量 x_{∞} は氣體壓力 P, 或は氣體密度 (密度は $\frac{P}{T}$ に比例する) に比例すると考へると次の (20), (21) 式を得る.

$$\log P = A'/T + B \quad (20)$$

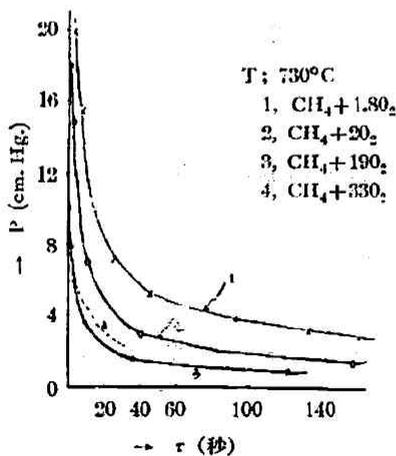
$$\log \frac{P}{T} = A'/T + B \quad (21)$$

但し A', B は共に常數で, $A' = E \log e$.

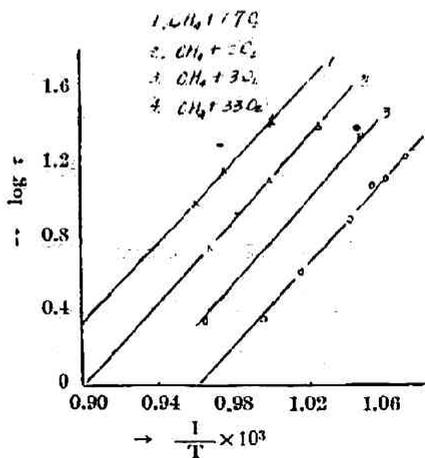
メタンの爆發に於ける是等の關係式は上記 Neumann 等の外 Sagulin²⁵⁾ に依つて實驗的に確められた. 第十四圖及び第十五圖に之を示す. 尙第十五圖に於て C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 等が $680^\circ C$



第十三圖

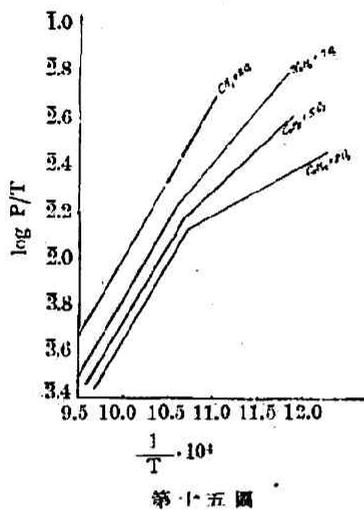


(a)



(b)

第十四圖



第一五圖

附近に於て折點を有する事は炭化水素中メタンのみが他に比して異つた諸性質を有する一例である。

(c) 稀釋物 (diluent) の影響

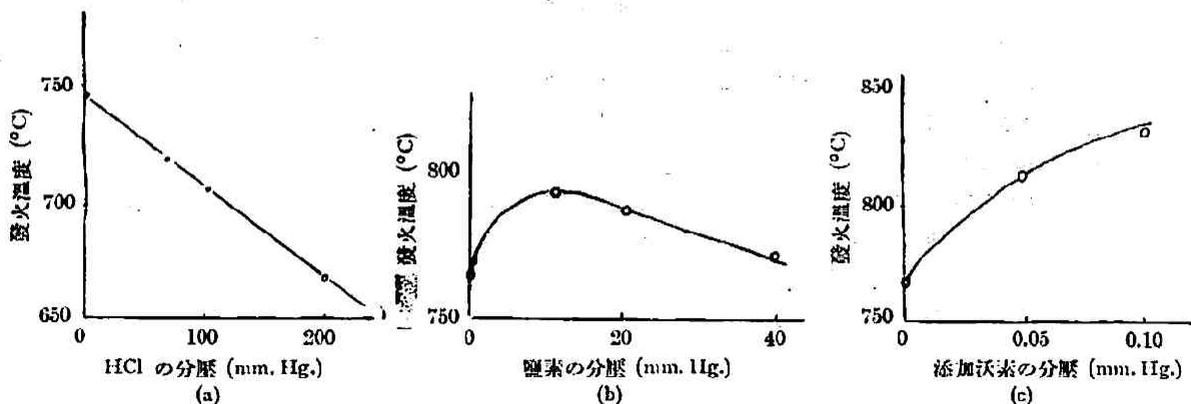
Semenoff 等の連鎖機構に依れば、低壓に於ては連鎖遞傳體の活性消失は器壁との衝突に依つて起ると考へられるから、不活性氣體の添加は連鎖遞傳體の器壁への擴散を妨げ従つて連鎖破壊確率 β を小にする故爆發の誘導期間 τ は減少するものと豫期される。然し Neumann 等²³⁾ の實驗に依ればアルゴンの添加は豫期の結果を與へなかつた。第九表はその實驗結果を示す。

又既に緩徐反應に於ても述べた如く NO_2 , $\text{H}\cdot\text{CHO}$, H_2O , I_2 等の添加は反應速度に著しい影響を與へる。Norrish 及び Foord²⁵⁾ は最低發火溫度が添加物質の種類

第九表 誘導期間に對するアルゴン添加の影響

發火溫度 (°C)	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$		$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 16.5\% \text{ A}$			$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 42.9\% \text{ A}$		
	P (cm. Hg.)	τ (秒)	P (cm. Hg.)	P_1 (cm. Hg.)	τ (秒)	P (cm. Hg.)	P_1 (cm. Hg.)	τ (秒)
670	13.5	30	15.8	13.5	32			
	10.6	35	12.4	10.6	38			
	3.7	180	4.3	3.7	176			
731	9.8	8.7				14.0	9.8	8
	7.0	13.5				10.0	7.0	12.6
	4.2	25.0				6.0	4.2	24.0
760	12.6	3.0				18.0	12.6	4.0
	8.4	5.6				12.0	8.4	6.0
	4.2	12.0				6.0	4.2	14.0

備考: { P: 全壓
 P_1 : ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) の分壓



第一六圖 ($\text{CH}_4 = \text{O}_2 = 100 \text{ mm. Hg.}$)

に應じて著しく影響される事を見出した。その結果を第十六圖に挙げる。同圖より次の結果を得る。

- (i) HCl 蒸氣は發火を一様に促進する。
- (ii) Cl₂ は濃度小なる場合には抑制に働き、濃度大なる時は發火を促進する。
- (iii) I₂ は濃度の増加に従つて一様に發火を抑制する。

尙メタン、酸素混合氣體——一般的に云へば炭化水素と酸素との混合氣體——の熱爆發曲線に於て現れる爆發半島は Sadownikow²⁰⁾, Gamer⁹⁾, Lewis¹⁵⁾ 等に依ればメタン(一般的に云へば炭化水素)自體とは何等關聯を有せず、酸化過程に於て蓄積せられた一酸化炭素の酸化に基因するものと解せられてゐる。この見解は次の實驗事實に基くものである。

- (i) 既に述べた如く Gamer 等⁹⁾の實驗に依れば上限界壓近くに於ては發火期に近づくに従つて CO の生成速度は急激に増大し、發火に依り CO₂ に酸化せられる。
- (ii) 上述 Neumann 等²⁴⁾の實驗結果の示す如く CH₄+2O₂ よりもメタン濃度の異なる組成例へば CH₄+O₂ に於ては既に熱爆發曲線に於て半島部が消失する。この事實は Lewis¹⁵⁾ に依ればメタンの酸化過程に於て CO が生成蓄積せられても、更にこの CO を高次的に酸化するに必要な酸素が不足する爲メタン濃度の異なる場合には半島形が消失すると解せられた。
- (iii) 同じく Neumann に依ればメタンに就て見らるゝ熱爆發半島と CO の熱爆發半島とは近似的に同一加熱溫度及び壓力範圍に存する。
- (iv) Sadownikow²⁰⁾ に依ればメタンの場合に於ける熱爆發半島部の誘導期間も CO に於けるものと近似的に一致する。
- (v) 更に又後述の如く炭化水素の熱爆發半島は適當な金屬表面の存在により消失する。Lewis¹⁵⁾ に依ればこれは金屬の CO に對する觸媒作用に起因すると解釋せられた。

然し乍ら是等の實驗事實並びにその解釋が何の程度の適用性を有するかは疑問である。何となれば加熱溫度とか壓力とか或は又誘導期間等は實驗條件、更に云へば實驗の操作に依つても變へ得るものと思はれるからである。

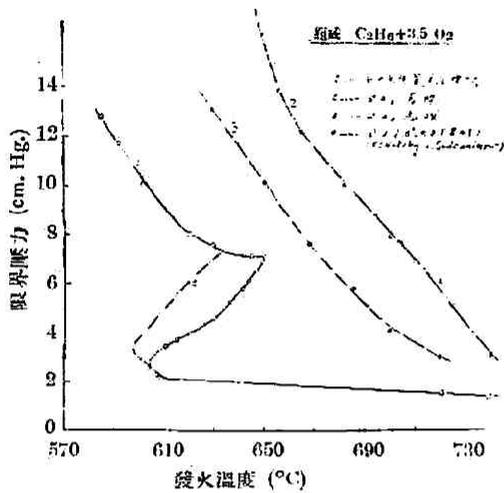
(B) 固相表面の影響

連鎖機構説に従へば爆發下限界壓は固相表面の影響を受けるが上限界壓は表面の影響を受けないと云ふ結論を得る。然し Poljakov²⁵⁾ 一派の研究に依ればメタンの爆發反應に於ける白金表面の影響に關して、既述緩徐反應に於ける研究結果²⁰⁾と一致した結果が得られ、彼等の“均一、不均一觸媒”機構に依つて合理的に説明されるとの事である。

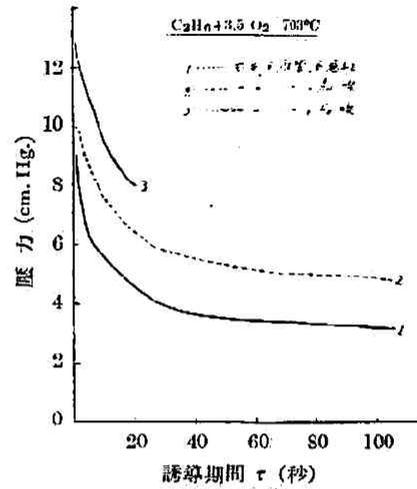
Andrew 及び Neumann²⁷⁾ はエタン (C₂H₆) の爆發限界壓並に誘導期間に對して Fe, Au, Ni, Cu 等の金屬線(重量にして約 1 gr.) が著しい影響を與へる事を發見した。第十七圖及び第十八圖はその結果を示す。圖に見る如く Fe, Au 等の金屬線は著しく反應を抑制し、熱爆發曲線に於ては爆發半島が全く消失し、誘導期間も延長せられる。而して誘導期間 τ を延長する効果は次の順序に従ふ事が分つた。



又炭化水素混合氣體に就て Hinshelwood²⁶⁾, Lewis¹⁵⁾ 等はアルミニウム及び銀の容器を用ひ



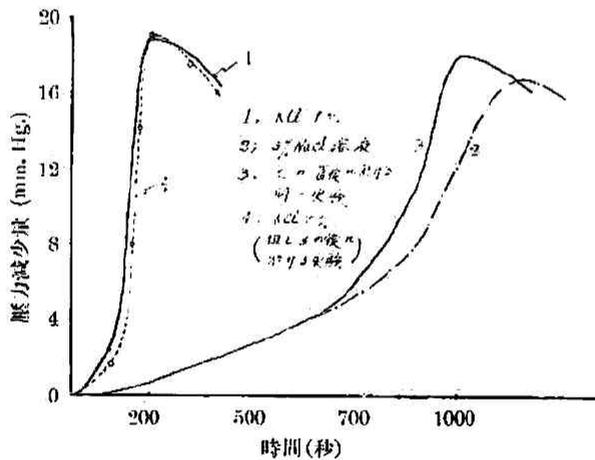
第十七圖



第十八圖

た場合に爆発半島が消失する事を見出した。Hinshelwood 等はこの場合には金属表面が活性分子の破壊に強く影響すると解し爆発反応には直接関係がないと考へたのであるが、既に述べた Poljakov の研究¹⁰⁾及び酸水素反応に於ける堀場・後藤の研究¹¹⁾等を併せ考へると表面反応が爆発に直接関係する事も考へられるので表面反応の重要性を認めねばならぬ。

更に又 KCl 等の鹽類を以て器壁を被覆した場合には緩徐反応に於けると同様、爆発に於ても反応は強く抑制されると思はれるがメタンの爆発に關するこの種の研究は未だ報告されてゐない様に思ふ。C₂H₆ に就て Kowalsky 等¹²⁾の得た結果を第十九圖に擧げる。

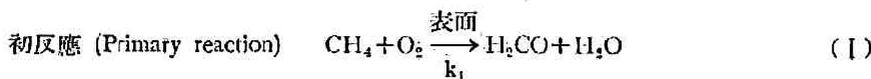


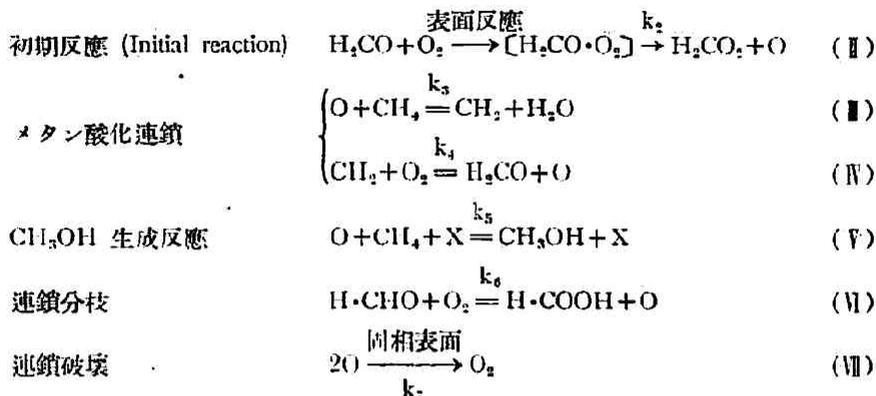
第十九圖

[III] メタン酸化の動力學的考察

(A) Norrish¹³⁾ の“原子連鎖説”

Norrish の原子連鎖説に依れば次の連鎖反応が考へられる





緩徐反応:

(I) に於て平衡に於ける H·CHO の表面濃度を σ とすれば

$$k_1(\text{CH}_4)(\text{O}_2) = k_2\sigma(\text{O}_2) \quad (1)$$

即ち
$$\sigma = k_1/k_2(\text{CH}_4) \quad (2)$$

定常状態に於ては

$$\frac{d(\text{O})}{dt} = k_2\sigma(\text{O}_2) - k_3(\text{O})(\text{CH}_4)P - k_7/P(\text{O})S = 0 \quad (3)$$

但し P は全圧, S は固相表面に於ける酸素原子再結合の因子, k_7/P は酸素原子の擴散係数を示す。

故に (1), (3) より

$$(\text{O}) = \frac{k_1(\text{CH}_4)(\text{O}_2)P}{k_3(\text{CH}_4)P^2 + k_7S} \quad (4)$$

従つてメタンの酸化速度は (II), (IV) より

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} &= 2k_3(\text{CH}_4)(\text{O}) \\ &= \frac{2k_1k_3(\text{CH}_4)^2(\text{O}_2)P}{k_3(\text{CH}_4)P^2 + k_7S} \end{aligned} \quad (5)$$

(イ) 全圧 P が小 (少くとも 1 気圧より小) なる時には固體表面積の増加は酸化速度を非常に抑制する, 即ち連鎖破壊は (V) よりむしろ (VI) によつて起ると考へ得る故

$$k_3(\text{CH}_4)P^2 \ll k_7S$$

従つてこの場合には

$$-\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_7S} (\text{CH}_4)^2(\text{O}_2)P \quad (6)$$

メタン及び酸素以外に他の氣體が存しない時には $P = (\text{CH}_4) + (\text{O}_2)$

従つて
$$-\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = k(\text{CH}_4)^2(\text{O}_2)\{(\text{CH}_4) + (\text{O}_2)\} \quad (7)$$

既に述べた如く (7) 式の関係は Hinshelwood²⁾, Norrish 及び Foord³⁾ 等の実験結果とよく一致してゐる。又氣體壓力 P 及び容器の表面状態 S が一定の時には (7) より

$$\frac{-d(\text{CH}_4)}{dt} \propto (\text{CH}_4)^2(\text{O}_2)$$

(CH₄)=2(O₂) の時 (CH₄)²(O₂) は最大となるから酸化の最大速度は 2CH₄+O₂ の組成に於て得られる事が豫期される。之は Bone 及び Allum³⁾ の実験により確められた。

(ロ) 高壓に於ては連鎖遷傳體は (V) により氣相中に於て殆ど活性を消失すると考へ得るから、

$$k_3(\text{CH}_4)P^2 \gg k_7S$$

従つて (5) 式より

$$\frac{-d(\text{CH}_4)}{dt} = 2k_1k_3/k_5 \cdot \frac{(\text{CH}_4)(\text{O}_2)}{P} \quad (8)$$

(8) 式に依れば 不活性氣體の添加による 壓の増大は酸化速度を非常に減少するものと思はれる。之は Newitt¹⁰⁾ 等の実験とよく一致してゐる。

爆 發 反 應:

爆發反應に於ては (VI) の連鎖分枝反應が重要な問題となつて來る。(但し分枝反應は低温に於ては (II) の如く表面反應に限定され、高温に於ては (VI) の如く氣相中で分枝するものと Norrish は考へてゐる。)

連鎖分枝の確率を α とすれば

$$\alpha = k_6e^{-A/T}(\text{O}_2)$$

又 (VI) により分枝した酸素原子は (III) により毎回 CH₃ 基を生成するから次の如く置き得る。

$$(\text{CH}_2) \rightleftharpoons (\text{Ha}) \quad (1)$$

故に (4) 式と同様次式を得る。

$$(O) = \frac{k_1(\text{CH}_4)(\text{O}_2)P}{k_3(\text{CH}_4)P^2 + k_7S - \alpha(\text{CH}_4)P} \quad (9)$$

同様に酸化速度は次式に従ふ。

$$\frac{-d(\text{CH}_4)}{dt} = \frac{2k_1k_3(\text{CH}_4)^2(\text{O}_2)P}{k_3(\text{CH}_4)P^2 + k_7S - k_6e^{-A/T}(\text{CH}_4)(\text{O}_2)P} \quad (10)$$

故に爆發の限界條件は次式で表される。

$$k_3(\text{CH}_4)P^2 + k_7S - k_6e^{-A/T}(\text{CH}_4)(\text{O}_2)P = 0 \quad (11)$$

(イ) 低壓の場合には (11) より

$$k_7S = k_6e^{-A/T}(\text{CH}_4)(\text{O}_2)P \quad (12)$$

従つて

$$A/T = \ln \frac{k_6(\text{CH}_4)(\text{O}_2)P}{k_7S} \quad (13)$$

(13) より見る如く低壓 (P ; $0 \sim 1$ atm.) に於ては表面状態を一定に保てば A/T と $\log P$ とは直線關係を示すと豫想される。之は Sagulin²⁹⁾ に依り實驗的に確められた。

(ロ) 高壓の場合には (II) 式より

$$k_6(\text{CH}_4)P^2 = k_6 e^{-A/T} (\text{CH}_4) (D_2)P$$

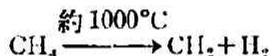
即ち

$$A/T = \ln \frac{k_6(O_2)}{k_6 P} \quad (14)$$

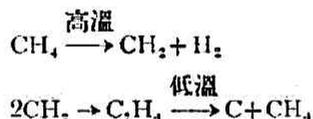
(14) に依れば不活性氣體の添加による壓の増大は發火溫度 (加熱溫度) T を上昇せしめると思はれるが既に述べた如く Newitt 等³⁰⁾の實驗はこれとよく一致した。

上に述べた如く Norrish の“原子鎖連説”による誘導は諸家の研究結果を動力學的に良く説明し得る様に思はれるが次の諸點に問題が存する。

- (i) Norrish に依れば CH_2 基は次の研究より類推されてゐる。即ち Rice に依れば比較的簡単な構造を有する有機分子が赤熱管中を通過すると遊離基分解を起す。及 Belchetz³¹⁾の實驗に依れば次の反應が起る。



第三に Bone 等³²⁾に従へば CH_4 は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ に於て分解に依り遊離炭素、水素、及び少量のエチレンを生成し、溫度が 600°C 位に降下すれば多量にエチレンが分解して遊離炭素及びメタンを生成すると思はれる。Norrish は之を次の如く解釋した。



然し Belchetz に依る CH_2 基生成の溫度は通常メタンの酸化に於て實測される溫度に比して多分に高く、又 Bone 等の研究に依る炭素の遊離反應は一般的には適用出来ぬと思はれるから CH_2 基を連鎖過程の中間體として主張する Norrish の見解は根據が薄弱である。

- (ii) 爆發の場合に (II) 式により連鎖遞傳體の發生を氣相に限定するのは夙々述べた如く Poljakov 等の實驗事實と相反する。

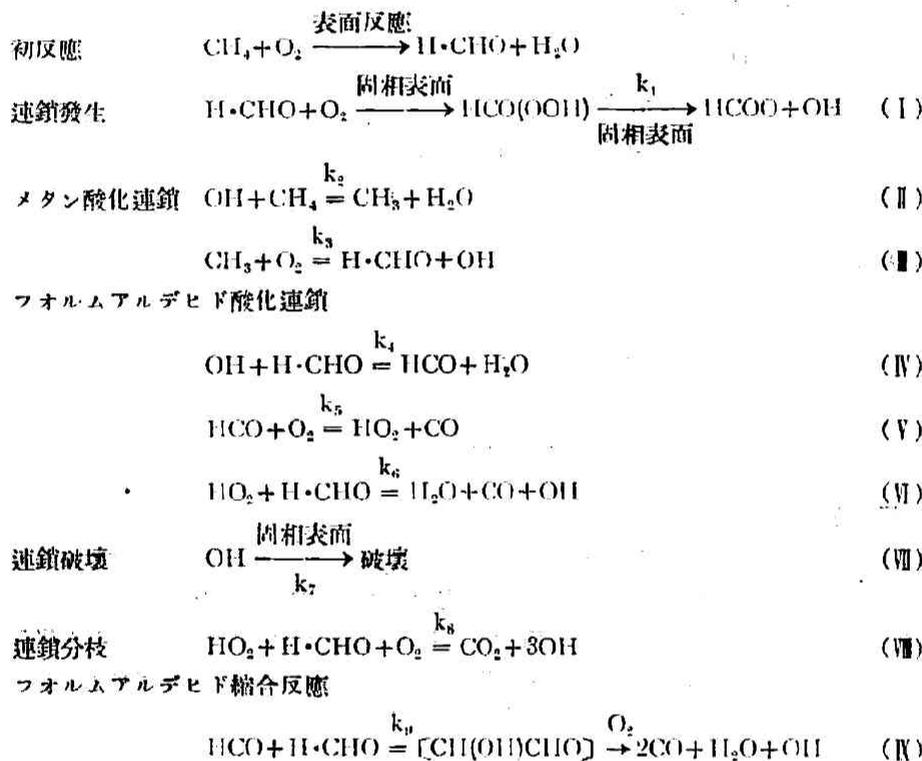
(B) Lewis¹⁵⁾ に依るメタン酸化の動力學的考察(過酸化物説)

Lewis は次の實驗事實及び假定よりメタン酸化の連鎖反應として“過酸化物説”を支持してゐる。

- (i) メタンの緩徐酸化に於ける主生成物は CO 、 H_2O 、及び $\text{H}\cdot\text{CHO}$ であつて CO_2 は比較的小量しか生成しない。
- (ii) 爆發反應が生起すれば CO_2/CO は著しく増大し、 $\text{H}\cdot\text{CHO}$ は消失する。
- (iii) メタンの酸化反應に於ては $\text{H}\cdot\text{CHO}$ が初反應として固相表面で生成され、連鎖機構の重要因子と考へられる。

- (iv) メタンの酸化に於ても一般の炭化水素, 例へば C_2H_6 , C_3H_8 等に於て生成されたと同様に過酸化物が生成せられ, 不安定の爲遊離基分解を起すと假定し得る.
- (v) 常壓以下に於ける実験結果より見れば特殊な条件下に行はれた場合を除き一般に CH_3OH は生成しない.

是等に従つて Lewis は以下の如き反應過程を主張した.



(I) に於ける表面反應速度は容器の半径 r に反比例すると考へられるから, 弱吸着と假定すれば Langmuir の等温吸着より次式を得る.

$$\frac{d(OOH)}{dt} = k_1 / r (H \cdot CHO) (O_2) \quad (1)$$

定常状態に達した時 $H \cdot CHO$ の濃度が最大になるものと考へるとその場合には $H \cdot CHO$ の生成速度と消失速度とは等しくなる故, 初反應に於ける $H \cdot CHO$ の少量の生成を省略すれば次の関係が得られる.

$$(H \cdot CHO)_{\max.} = \frac{k_2}{2k_3} (CH_4) \quad (2)$$

次に既述 (II) に於ける誘導と同じく同様に OH 基の濃度變化を考へると, 定常状態成立の限界条件より (II) に於けると同じく同様の近似的方法に従つて (II) (15) 式に相當した次式 (3) を得る. 但しこの場合 $\lambda/r \ll 1$ と假定し (實際に取扱はれるのはこの場合である),

[II], (15) に於ける $\frac{\pi^2 D}{\tau^2}$ 及び $\epsilon r/2\lambda$ の代わりに夫々 $k_7/(M)\tau^2$, $\epsilon k(M)\tau$ と置く. (M) は反応物質の濃度, k は常数である.

$$(\text{OH}) = \frac{k_1/\tau(\text{H}\cdot\text{CHO})_{\text{max.}}(\text{O}_2)}{\epsilon k(M)\tau \left[\frac{k_7}{(M)\tau^2} - \frac{3k_4 k_5 k_8}{k_6} \cdot \frac{(\text{H}\cdot\text{CHO})_{\text{max.}}(\text{O}_2)^2}{k_5(\text{O}_2) + k_9(\text{H}\cdot\text{CHO})_{\text{max.}}} \right]} \quad (3)$$

又メタンの酸化速度は次式で與へられる.

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{CH}_4)}{dt} &= k_2(\text{CH}_4)(\text{OH}) \\ &= \frac{k_1 k_2^2}{2\epsilon k k_4} \cdot \frac{(\text{CH}_4)^2(\text{O}_2)}{k_7 - \frac{3k_4 k_5 k_8}{k_4 k_6} \cdot \frac{(\text{CH}_4)(\text{O}_2)^2(M)\tau^2}{k_5(\text{O}_2) + \frac{k_2 k_9}{2k_4}(\text{CH}_4)}} \end{aligned} \quad (4)$$

爆発が起れば(4)式より

$$\begin{aligned} k_7 &= \frac{3k_2 k_5 k_8}{k_4 k_6} \cdot \frac{(\text{CH}_4)(\text{O}_2)^2(M)\tau^2}{k_5(\text{O}_2) + \frac{k_2 k_9}{2k_4}(\text{CH}_4)} \\ &= \frac{3k_2 k_5 k_9}{k_4 k_6} \cdot \frac{(\text{CH}_4)(\text{O}_2)^2(M)\tau^2}{k_5(\text{O}_2) + k_9(\text{H}\cdot\text{CHO})_{\text{max.}}} \end{aligned} \quad (5)$$

緩徐反応:

- (イ) 上記(4)より壓力大(一氣壓程度)なる時には容器半径(τ)の増大は反應速度を減少すると豫想し得るが之は Neumann 等²⁰⁾の實驗に依つて確められた.
- (ロ) 同相表面の性質は k_1 及び ϵ を變化せしめる. 故に器壁を KCl 等で被覆した場合には k_1/ϵ は減少し, 従つて(4)式より酸化速度は減少し, 最低發火温度は上昇するものと思はれる. Jorissen 等の實驗結果はよく之と一致する.

爆發反應:

(5)式に於ける各種速度恒數を温度の函数として表せば(6)式を得る.

但し $\begin{cases} E_{(ii)} + E_{(vii)} > E_{(vi)} \\ E_{(ii)} + E_{(ix)} > E_{(iv)} + E_{(v)} \end{cases}$ と假定する.

$E_{(i)}$: i 番目の式に従ふ反應の活性化エネルギー

$$K e^{A/T} = \frac{(\text{CH}_4)(\text{O}_2)^2(M)}{(\text{O}_2) + K' e^{-A'/K}(\text{CH}_4)} \tau^2 \quad (6)$$

- (イ) 上記(6)より見れば τ の減少は當然發火温度 T を上昇せしめると豫期される. Mason 及び Wheeler²⁰⁾による實驗結果はよくこれと一致してゐる.
- (ロ) 更に(6)式より近似的に次の關係を得る.

$$\log P = A/T + B$$

この關係は前にも述べた如く Sagulin²⁰⁾により實驗的に確められた.

文 献

- 1) N. N. Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions." Oxford, (1935).
- 2) C. N. Hinshelwood and Fort, *Proc. Roy. Soc.*, 129 (1930), 284.
- 3) W. A. Bone and R. E. Allum, *Proc. Roy. Soc.*, 134 (1932), 578.
- 4) W. A. Bone and R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 81 (1902), 535; 83 (1903), 1074.
- 5) Norrish and Foord, *Proc. Roy. Soc.*, 157 (1930), 503.
- 6) W. A. Bone and D. T. A. Townend, "Flame and Combustion in Gases." (1927).
- 7) Stencic and Plewes, *Proc. Roy. Soc.*, 146 (1934), 583.
- 8) W. E. Garner and A. J. Ham, *Proc. Roy. Soc.*, 170 (1939), 80.
- 9) S. Medveder, *Chem. Abst.*, 20 (1926), 2273.
- 10) D. M. Newitt and A. E. Halfner, *Proc. Roy. Soc.*, 134 (1932), 591.
- 11) M. Neumann, *Acta. Physico. U.R.S.S.*, 9 (1938).
- 12) R. N. Pease and W. P. Munro, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934), 2034.
- 13) J. C. Pope, F. J. Dykstra and Edgar, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 1875; 2203.
- 14) D. M. Newitt and P. Szego, *Proc. Roy. Soc.*, 147 (1934), 555.
- 15) B. Lewis and G. Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases." Cambridge, 1938.
- 16) Rieche and Meister, *Ber.* B 68 (1935), 1465.
- 17) M. W. Poljakow and A. V. Korneiva, *Acta. Physico. U.R.S.S.*, 6 (1937), 755
- 18) Horiba and Goto, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 16 (1940) 218.
- 19) M. W. Poljakow and A. V. Korneiva, *Acta. Physico. U.R.S.S.* 9 (1938), 186.
- 20) Alyea, Haber, *Z. Physik. Chem.*, B 10 (1930), 193.
- 21) R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 1839.
- 22) C. C. A. Schnit, *Rec. Trav. Chim.*, 60 (1941), 29.
- 23) W. P. Jorissen and H. O. Lebbink, *Rec. Trav. Chim.*, 58 (1939), 959.
- 24) M. Neumann and A. Serbinoff, *Phys. Zeit. Sowjet.* 1 (1932), 536.
- 25) A. B. Sagulin, *Z. Physik. Chem.*, B 1 (1928), 275.
- 26) M. W. Poljakow and Griancenko, *Acta. Physico. U.R.S.S.*, 6 (1937), 587.
- 27) E. A. Andrejew and M. B. Neumann, *Phys. Zeit. Sowjet.*, 4 (1933), 14.
- 28) Garstang and Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, 130 (1930), 640; 134 (1931), 1.
- 29) Hinshelwood and Moelwyn-Hughes, *Proc. Roy. Soc.*, 139 (1931), 521.
- 30) Sadownikow, *Phys. Zeit. Sowjet.*, 4 (1933), 743.
- 31) A. Kowal-ky, P. Sadownikow u. Tschirkow, *Phys. Zeit. Sowjet.*, 1 (1932), 451.
- 32) R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, 150 (1935), 36.
- 33) Belchetz, *Trans. Farad. Soc.*, 30 (1934), 170.
- 34) Bone and Coward, *J. Chem. Soc.*, 93 (1908), 1197.
- 35) E. A. Andrejew u. M. B. Neumann, *Phys. Zeit. Sowjet.*, 4 (1933), 735. •
- 36) Mason and Wheeler, *J. Chem. Soc.*, (1922), 2079.