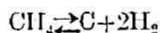


メタンの熱分解

窪川眞男

緒言

一般に炭化水素は飽和せるものと不飽和のものとの拘らず加熱に依つて複雑なる化学變化を受ける。その過程に於て或は重合の結果高級化合物となり或はより簡單なる炭化水素を生ずる。要するに或温度に於ては或一定の複雑なる平衡の成立する事を豫想せねばならない。然し乍らメタンの熱分解は



なる簡単な一次反應の平衡式に依つて表はされる事が證せられる。

メタンは最も低級なる飽和炭化水素であり且此物の分子構造は安定な稀有瓦斯の原子構造に類似して居るので之が熱分解に際して如何なる態度をとるか云ふ事は甚興味のある問題である。

メタンは熱分解に當つて先活性化される。次で水素を放出するが原子状態として出されるか或は又分子状態として出されるか従つて炭素原子に結合して居る四個の水素原子は分解に際して如何なる態度をとるか云ふ事も考へられる。是等の問題はメタン分子が接觸劑の表面に如何なる状態で吸着されるかと云ふ事等と共に今後の純理論的な研究に俟つ所が多い。

一方應用の方面に於てもメタンの熱分解は重要な意義を有する。吾國に於て少からず産出せられるメタンを主成分とする天然瓦斯の利用法の一として、之が熱分解の研究は甚必要であると思ふ。即先第一に平衡條件の決定及び觸媒の活性の問題等が解決されねばならな

(290)

(窪川眞男) メタンの熱分解

い。

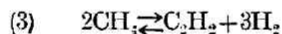
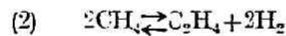
従來の研究方法は反應系の温度の分布に依つて二大別出来る。即瓦斯と觸媒とを均一な温度に保つて反應を起さしむる方法と觸媒のみを熱して行はしむる不均一反應とに區別される。前者では主として熱力學的考察が用ひられ後者では分子運動論的考察が用ひられる。

先づ前者から紹介をして行かうと思ふ。

I. 均一熱分解

1. メタン平衡に就て

メタンが熱分解をする際主として次の三つの平衡式が考へられる。



如何なる温度に於て如何なる平衡が成立するかと云ふ事は Nernst の Approximation Equation に依つて略見當が付く。

$$\log K_p = \frac{-Q_p}{4.571} + \sum_i 1.75 \log T + \sum_i C$$

Q_p : 恒壓の下に於ける反應熱

$\sum_i$: モル數の變化

$\sum_i C$: 反應瓦斯の化學恆數の總和

此式に依つて R. C. Cantelo¹⁾ の算出した平衡恆數を第一表に掲げる。

第 一 表

Reaction	Q_p	K_{200°	K_{400°	K_{600°	K_{800°
(1) $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	18700	6.4×10^{-4}	3.2×10^{-1}	13.0	142
(2) $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	52400	3.1×10^{-19}	1.2×10^{-12}	1.2×10^{-7}	2.4×10^{-4}
(3) $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$	95900	1.6×10^{-28}	1.9×10^{-19}	1.9×10^{-11}	1.2×10^{-6}

—(紹介)—

此表を見るとメタンの熱分解は主として(1)式に依つて行はれることが分る。エチレン或はアセチレンの如きは殆んど考へに入らない。計算の仕方は 600°C の場合を一例とすれば(1)式に従つて

$$\log K_{600} = \frac{+18900}{4.571 \times 873} - 1.75 \log 873 - 0.7$$

$$= -1.109$$

$$K_{600} = 0.077$$

平衡恒数がわかれば平衡濃度が容易に出る。平衡状態に於ける水素のモル数を $2x$ とすればその時存在するメタンのモル数は $1-x$ なる故に

$$K_p = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = \frac{\left(\frac{1-x}{1+x}\right) \times 1}{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 \times 1}$$

K_p の値を代入すると $x=0.87$ $\therefore$ 水素の $\% = \frac{2x}{1+x} \times 100 = 93.1$ 同様にして各温度に於ける値を第二表に掲げる。

第 二 表

温 度	$K_p = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}$	$\%CH_4$	$\%H_2$
600	0.077	6.9	93.1
650	0.033	3.5	96.5
700	0.021	2.0	98.0
750	0.012	1.0	99.0
800	0.007	0.5	99.5
850	0.003	0.4	99.6
900	0.003	0.4	99.6
1000	0.0015	0.2	99.8

(202)

(窪川眞男) メタンの熱分解

之を見ると 800° 以上では殆完全に水素と炭素とに分解される。然し此計算には可成り無理な假定が入つて居て實際の反應には之程十分な分解が行はれない。尚又此反應は接觸反應なる故に十分活性の大なる觸媒を用ひねば完全な平衡に達し難いと云ふ實驗上の困難が伴つてゐる。

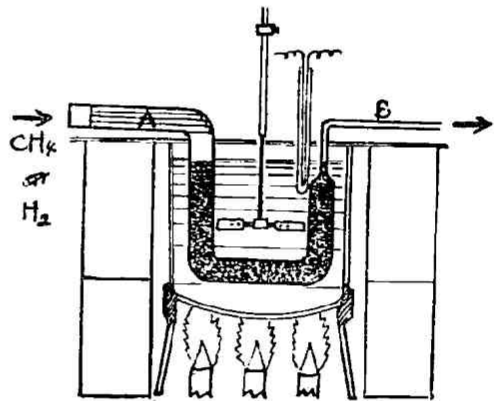
2. 從來の研究の概要

(1) Mayer 及び Altmayer²⁾ の研究

彼等は始めてメタン平衡を合成及分解の兩方面から定量的に研究した。その方法はニッケル、コバルト或は鐵の粉末の入つた硬質ガラス製の反應管第一圖の中

第一圖

を一定の速度で除々にメタンを通じ反應瓦斯を分析して居る。圖中 A にはアスベストを入れ B は毛細管にして流速を適當に減ずる。反應管は熔融せる鉛の浴槽中に入れ 400°C から 600°C 迄種々の溫度に保つて實驗して居る。



彼等は同一反應容器中でメタンの分解に依つて觸媒上に生じた炭素の上に新に水素を通ずる事によつて合成の方面からも研究してゐる。そして理論と實驗結果から出した平衡恒數とを組合せて平衡恒數と溫度との關係をあらはす一つの式を導いて居るが詳細は後に紹介し様と思ふ。彼等の得た結果に依ると Bone 及 Jerdan³⁾ が 1200° でメタンを合成した際 1—2% も得られたと云ふ結果は信用出来ない事に

—(紹介)—

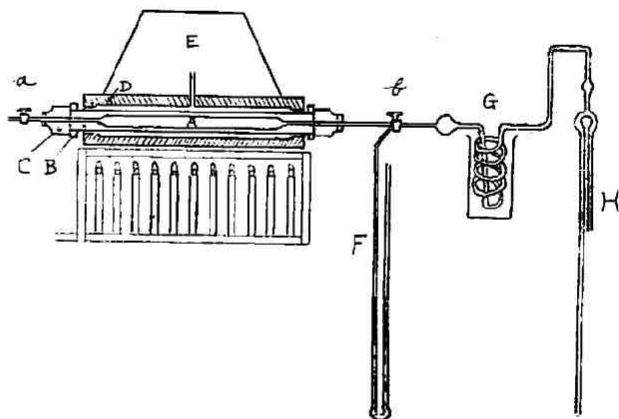
なる。

(2) Bone 及び Coward⁴⁾ の研究

彼等は第二圖の如き装置で實驗を行つた。Aは磁製の反應管で 500° 以上 1200° 迄熱せられる。aの活栓を開きメタンを管中に1氣壓附近の壓で満し

第 二 圖

を閉ぢて一定時間一定の溫度で熱する。壓力の變化を壓力計Fで読み $\frac{1}{t} \log \frac{p_0}{p_t} = \text{Const.}$ なる一次反應の條件を見出してゐる。反應瓦斯はbを開きHのスプレング



ルポンプで採集して分析してゐる。最初管中に何も入れない際は 700° 以下では分解が殆ど行はれない。けれども生石灰の片を入れて接觸面を大にすると著るしく分解の度を増すことを見て居る。即ち何も入れない際には1時間の後に於ても未だ 48.2% のメタンが残つて居るが(溫度は 1015°) 上記の如く表面を大にすれば1時間の後 0.7% に迄減少し平衡に達したと云つて居る(溫度は 1030°)。尙分解の途中に於てアセチレン其他の不飽和の炭化水素の少量出来る事を見た。即ち之等は最初メタンが 60% 以上の時に現れるが時間の経つと共に無くなり水素と炭素に迄分解される。彼は此期間に於て分解速度がメタンの濃度の數乗に比例することを見出して居る。

(3) Pring 及び Fairlie⁵⁾ の研究

—(紹介)—

(294)

(窪川眞男) メタンの熱分解

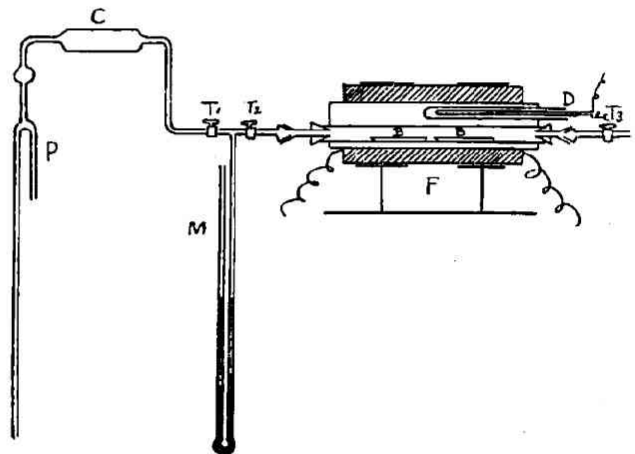
彼等は從來の方法と異り高温高圧でメタン平衡を合成の方面から研究して居る。即ち特別に丈夫な爐を用ひ 1000° から 1600° の高温で 100 乃至 200 氣壓の下で行つた。合成用の炭素は棒状で同時に加熱用の電極を兼ねその表面に觸媒を附着させて用ひてゐる。反應管の外壁は水で冷し急冷の爲にエチレン等の生成する事を妨げた。彼の得た結果に依ると 30—50 氣壓の下では 1200° — 1300° の間で觸媒の有無に拘らず 2 時間で平衡に達し 1400° 以上では 15 分で平衡に達した。200 氣壓の下では尙一層速に行はれた。水素と石墨とから出来るメタンは 1200° で 0.24%, 1500° で 0.07% である。無定形炭素であると 1200° で 0.36%, 1500° で 0.21% であるが次第に石墨に變化するので metastable equilibrium である。彼等の研究に依つてメタン平衡に就き明にされた點が少くない。

(4) Slater⁶⁾ の研究

前記の Bone 及び Coward の研究により接觸表面の大きさが分解速度に大なる影響のあ

第三圖

る事が明にされたが表面を構成して居る物質の性質に影響されないものだらうか。Slater は此問題を検べる爲に第三圖の如く反應管中に磁製のボートを置き種々の物質の細末を満し



—(紹介)—

て實驗を行ひ一定時間後反應瓦斯を取出して分析の結果分解の度を比較した。その結果硅酸、マグネシア、アルミナ、酸化バリウムでは分解が遅く生石灰、銅、カーボランダム、石墨、木炭、鐵では分解を促進させる事を見出した。即ち接觸表面の大きさのみならず、各物質により特殊な影響のある事が明にされた。

(5) Coward 及び Wilson⁷⁾の研究

彼等の用ひた裝置は Bone 及 Coward のと同様であるが反應管中を數回往復させてその度毎に分析し組成の變化の無くなる事によつて平衡を確めてゐる。彼は合成の方からも實驗を行ひ且ニツケルを觸媒として行ひ 850°, 1000° 及 1100° に於る平衡濃度を決定してゐる。彼は 850° 以下では十分永く時間を與へても平衡に達しない事から 650° 以下で Mayer 及 Altmayer の得た結果を疑つて居る。且又彼等の分析結果には CO の存在を看過してゐるけれども第一に窒素從つて空氣の少からず含有されて居た事と第二に多量に用ひられたニツケル觸媒中の酸素の存在により CO の可成り生じて居た事が推定されるので彼等のメタンと稱して居たものは嘘であると云つて居る。

Coward 及 Wilson の分析結果には CO の存在が明にされてゐる。そして彼等は此者は平衡に大した影響を及ぼさないと考へて居るが果して妥當であらうか。兎も角彼の得た平衡濃度は下表の如くである。

第 三 表

温 度 C	% CH ₄	% H ₂
850	2.5	97.5
1000	1.1	98.9
1100	0.6	99.4

(296)

(窪川眞男) メタンの熱分解

(6) Fonda 及び Aernem⁸⁾ の研究

彼等は 440° から 550° の間で Mayer 及 Altmayer²⁾ の研究を繰返してゐる。initial system としてメタンと窒素との混合物(メタン 2%)を用ひた。

(7) Cantelo^{9), 10), 11)} の研究

彼は石英製の反応管を電気爐の中で熱しその一端に連るガソメーターからメタンを一定速度で通し他端のガソメーターに移した。反応瓦斯は管中を前後に通し容積變化の無くなる迄行ひ後取出して分析した。

最初の實驗に於ては觸媒として CaO, bone black, Cu-CuO, Ni-NiO, Fe-Fe₂O₃, MnO₂ 及 Silica gel を用ひ各種溫度に於て之等の物質の特殊影響を見てゐる。就中 Ni-NiO 觸媒の作用著るしく此物を用ひて 780° に於て完全平衡に達したと云つてゐる。彼は後の實驗¹¹⁾に於て三つの溫度に對する平衡濃度を決めて居るが最初の試料及び第四表に掲げた如く反応瓦斯中に窒素及び一酸化炭素の可成り存在する事は彼の實驗の價值を少からず減少せしめてゐる様に思ふ。

第 四 表

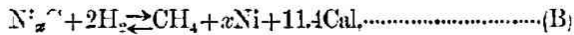
溫 度 C	% CH ₄	% H ₂	% H ₂	% CO	K _p
565°	33.7	58.9	6.5	1.4	0.95
670°	24.4	68.8	5.3	1.9	0.47
770°	9.2	85.9	3.7	1.2	0.12

(8) Scheffer, Dokkum 及び Al¹²⁾ の研究

彼等はメタンを特別な循環方法で Ni 觸媒の上を通してゐる。彼等は



—(紹 介)—



なる二つの反應を考へ 420° 以下の低温では後者の反應に依つて生ずる Ni-Carbide が安定である事を述て居る。

彼等は上記二式に對する實測平衡曲線から夫々

$$(\text{A}) \quad \log K_p = \frac{4108}{T} - 4.924$$

$$(\text{B}) \quad \log K_p = \frac{2492}{T} - 2.589$$

なる關係を得て居る。(A)式に依る平衡濃度を第五表に、(B)式に依る平衡濃度を第六表に掲げる。

第 五 表

温 度 C	log K _p	
	% H ₂	% CH ₄
350	13.6	85.4
400	22.6	77.4
450	34.0	66.0
500	46.6	55.4
550	59.2	40.8
600	70.2	29.8
650	79.0	21.0
700	85.5	14.5
800	93.0	7.0
900	96.5	3.5
1000	98.1	1.9
1100	98.9	1.1
1200	99.3	0.7

(298)

(窪川眞男) メタンの熱分解

第 六 表

温 度 C	log K_p	
	% H_2	% CH_4
350	17.9	82.1
400	24.2	75.8
450	30.9	69.1
500	37.9	62.1
550	44.8	55.2
600	51.3	48.7
650	57.4	42.6

(9) 山口¹³⁾の研究

製置は Slater⁶⁾ の使用せるものを多少改良して用ひてゐる。觸媒はやはり磁製ボートに満し電気爐中に熱した石英管中に置いた。メタンを一氣壓に満し一定時間を置いて取出し分析の結果種々の方法で作つたニッケル觸媒につきその活性を比較してゐる。製法の如何により觸媒の活性が甚だしい影響を受けるが、その詳細に就ては項を更めて紹介し様と思ふ。

(10) 草間¹⁴⁾及宇野の研究

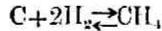
彼等は工業的研究の豫備實驗として行つた。鐵管を用ひメタン瓦斯の流速の加減及び廢棄觸媒の効力の有無を見んとした。彼は分解に依つて生じた炭素の石墨である事をX線スペクトル及び化學的方法で證明し、從來 800° 以下の低溫では無定形炭素を生じ、1000° 以上の高溫では石墨を生ずると云はれて居たが 80° 以下でも觸媒を用ふる時は石墨を得る事を證した。尙觸媒の作用に關する實驗に就ては後

—(紹介)—

章に於て紹介し様と思ふ。

3. 熱力學的考察

(1) 平衡恒數と温度との關係



上記反應の平衡を検べる爲 Van't Hoff の Isochore を考へると

$$R \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_{p(T)}}{T^2} \dots \dots \dots (1)$$

$Q_{p(T)}$ は恒壓の下に於ける Wärmetönung が温度の函数なる事を表はす。之を積分すると

$$RT \ln K_p = \text{konst.} - T \int \frac{Q_{p(T)}}{T^2} \dots \dots \dots (2)$$

最大仕事を考へに入れると

$$\Delta = RT \ln K_p - RT \sum \nu' \ln P' \dots \dots \dots (3)$$

(2) と (3) とから

$$\Delta = \text{konst.} - T \int \frac{Q_{p(T)}}{T^2} dT - RT \sum \nu' \ln P' \dots \dots \dots (4)$$

$Q_{p(T)}$ は温度の函数として Kirchhoff の法則に依り消滅物質と生成物質との比熱の差を考へに入る事に依つて表はされる。即比熱の差は

$$\alpha + \beta T + \nu' T^2$$

故に Kirchhoff に依り T^2 に於て行はるゝ反應の Wärmetönung は

$$Q_{p(T)} = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \nu' T^3 \dots \dots \dots (5)$$

之を(4)に代入すると

$$\Delta = \text{konst.} - T \int \frac{Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \nu' T^3}{T^2} dT - RT \sum \nu' \ln P' \dots \dots (6)$$

平衡状態に於ては $\Delta = 0$ なる故

(300)

(窪川眞男) メタンの熱分解

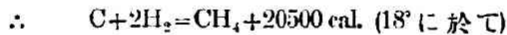
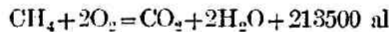
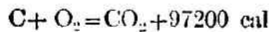
$$\text{konst. } T = T \int \frac{Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \nu T^3}{T^4} dT + RT \sum \nu \ln P' \dots\dots\dots(7)$$

積分すると

$$\text{konst. } T = -Q_0 + \alpha T \ln T + \beta T^2 + \frac{1}{2} \nu T^3 + RT \ln K_p \dots\dots\dots(8)$$

之は平衡恒数と温度との関係式であるが Q_0 , α , β , ν は従來の測定値を採用し, K_p は前記の諸實驗に依つて得た値を代入して konst. を出し上式を完成せんとするのである。

Mayer 及び Altmayer は Q_0 を求むるに先熱化學的數値から



次に α , β , ν を得るには水素炭素及メタンの比熱式を知らねばならない。彼等は次の値を 0°K より $T^\circ\text{K}$ 迄の平均比熱として採用して居る。

$$\text{C(amorph.)} \dots\dots\dots 2.0094 + 0.001736T \text{ (kuzn に 依る)}$$

$$2\text{H}_2 \dots\dots\dots 13.0 + 0.0012T \text{ (理想瓦斯として)}$$

$$\text{CH}_4 \dots\dots\dots 9.103 \text{ (Wüllner に 依る 但室温と } 208^\circ \text{の間)}$$

$$\therefore \text{比熱の總和 } (\alpha + \beta T) = 5.9934 + 0.002936T$$

$$Q_c = 20500 - 291(5.9934 + 0.002936 \times 291)$$

$$= 18507$$

従つて (8) 式は下の如くなる。

$$\text{konst. } T = -18507 + 5.9934T \ln T + 0.002936T^2 + RT \ln \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \dots\dots\dots(9)$$

彼等は實驗に依つて出した $\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}$ を代入して konst. を求めて居る

即ニツケル及コバルトを觸媒としメタン分解の實驗から konst. の平均として夫々 21.6 及 21.1, メタン合成の實驗からは夫々 20.8, 20.8 を得てゐる。そして $\text{konst}=21.1$ として

$$R \ln \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} = 21.1 + \frac{18507}{T} - 5.993 \ln T - 0.002933T \dots\dots\dots (10)$$

を得てゐる。此式に依つて求めた平衡濃度を第七表に掲げる。

第 七 表

温 度 C	% CH ₄	% H ₂
400	86.16	13.34
450	76.80	23.20
500	62.53	37.47
550	51.16	48.84
600	31.68	68.32
650	19.03	80.97
700	11.07	88.93
750	6.08	93.92
800	4.41	95.59
850	1.59	98.41

然し乍ら個々の konst. を見ると 18.8 から 22.0 迄漸次變化してゐる。konst. の項に於ける此程度の變化も K_p 或は $\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2}$ の項に對しては随分大きい差となる。此點を見て Cantelo は彼の實驗の未だ完全な平衡に達してゐなかつた事を指摘してゐる。

Lewis⁽¹⁵⁾ は彼の使用した無定形炭素が實驗中次第に安定な石墨に變化した爲であらうと評してゐる。兎も角彼の得た結果は嚴密な意味に於て無定形炭素との平衡ではなく一部分石墨になつた炭素との平衡であると考へられる。

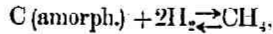
Pring 及び Fairlie⁽¹⁶⁾ は石墨を使用して高温に於て實驗した。故に彼の

(302)

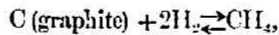
(窪川眞男) メタンの熱分解

得た結果は石墨との平衡である。

Saunders は Nernst⁽¹⁶⁾ の熱定理を用ひてメタン平衡に關して下記の二式を發表した。



$$\log K_p = \frac{4583}{T} - 1.75 \log T + 0.00030T - 0.7 \dots \dots \dots (11)$$



$$\log K_p'' = \frac{400}{T} - 1.75 \log T + 0.003630T - 0.7 \dots \dots \dots (12)$$

此式を導くに當り使用したメタンの比熱式は

$$C_p T = 3.47 + 0.019T \text{ (Dixon に 依る)}$$

であるがメタンの比熱に關しては之とても未だ信頼出来ない。反應熱として無定形炭素に對し 21730 cal. (Thomsen, Berthelot の平均値) 石墨に對して 191000 cal. (Landolt) の表に依る) を採つてゐる。上式に依る計算値と Mayer, Altmayer 及 Pring, Fairlie の測定値との比較を第八表に掲げた。前者は比較的低温で測定を行ひ無定形炭素との平衡と考へられるから (11) 式と比較し、後者は相當高温で行ひ石墨との平衡であるから (12) 式と比較した。

第 八 表

T°K	$\log K_p$ (calc.)	Equation	$\log K_p$ (exp.)	Author
600	2.45	(11)	2.5(about)	Mayer, Altmayer
800	0.45	(11)	0.40	"
900	-0.21	(11)	-0.37	"
1000	-0.74	(11)	-1.0(about)	Mayer, Altmayer & Pring, Fairlie
1200	-1.99	(12)	-1.9(about)	Pring, Fairlie

—(紹介)—

T°K	$\log K_p$ (calc.)	Equation	$\log K_p$ (exp.)	Author
1400	-2.45	(12)	-2.50	Pring, Fairlie
1600	-2.79	(12)	-2.90	"
1800	-3.04	(12)	-3.16	"
2000	-3.22	(12)	-3.3(about)	"

之を見ると Saunders の式が可成り實驗と一致した結果を示すことが分る。尚上式に依つて平衡濃度を算出して前記諸實驗と比較するといづれにも近い値となる。(第九表)

第 九 表

温 度 C	K_p (calc.)	% CH_4	% H_2
500	4.6	63.9	36.1
600	0.93	37.9	62.1
700	0.23	16.3	83.7
750	0.17	13.0	87.0
800	0.086	7.5	92.5
850	0.053	4.5	95.5
900	0.036	3.6	96.4
1000	0.018	2.0	98.0
1100	0.010	0.8	99.2

(2) 自由エネルギーの計算

第二法則により

$$d\left(\frac{-\Delta F}{T}\right) = -\frac{Q}{T^2}dT \dots\dots\dots (13)$$

Q は反應熱 $-\Delta F$ は自由エネルギーの減少である。 ΔC を生成物

—(紹介)—

(304)

(窪川眞男) メタンの熱分解

質と反應物質との比熱の差とすると

$$-\frac{\Delta F}{T} = \int \frac{\Delta C_p dT - Q_0}{T^2} dT + I \dots \dots \dots (14)$$

茲に Q_0 と I とは積分恒數である。今 $C(\text{amorph.}) + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ に於て反應熱 $Q = 21730 \text{ cal.}$ (前出) 比熱の差

$$\Delta C = \alpha + \beta T + \nu T^2 + \dots \dots \dots \text{とすれば}$$

$$-\frac{\Delta F}{T} = -\frac{Q_0}{T} + \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\nu}{6} T^2 + I \dots \dots \dots (15)$$

或は

$$-\Delta F = Q_0 + \alpha T \ln T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\nu}{6} T^3 + IT \dots \dots \dots (16)$$

Cantele の採用した比熱の式は

$$C(\text{amorph.}) \dots \dots 1.1 + 0.0024T + 0.0000004T^2 \text{ (Lewis に依る)}$$

$$2H_2 \dots \dots \dots 13.04 + 0.00088T \text{ (Saunders に依る)}$$

$$CH_4 \dots \dots \dots 3.47 + 0.019T \text{ (Dixon に依る)}$$

$$\alpha + \beta T + \nu T^2 = -10.67 + 0.01572T + 0.0000004T^2$$

I の値は平衡恒數を決定すれば容易に出る。彼はその平均値を 42.2 として用ひてゐる。

$$-\Delta F = 19280 - 10.67T \ln T + 0.00786T^2 + 0.00000006T^3 + 42.2T \dots (17)$$

$$\therefore -\Delta F_{298} = 14500 \text{ cal.}$$

Lewis は $C(\text{graph.}) + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ なる反應に對して反應熱 $Q_{291} = 18300 \text{ cal.}$ 比熱式は

$$C(\text{graph.}) \dots \dots 1.1 + 0.0048T - 0.0000012T^2$$

$$2H_2 \dots \dots \dots 13.0 + 0.0018T$$

$$CH_4 \dots \dots \dots 7.5 + 0.005T$$

$$\alpha + \beta T + \nu T^2 = -6.6 - 0.0016T + 0.0000012T^2$$

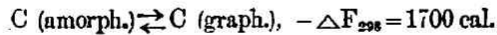
—(紹介)—

彼の採用した I は主として Pring 及 Fairlie の得た平衡恒数から算出したものであつて 26,0 として用ひて居る。即

$$-\Delta F = 16300 - 6.6T \ln T - 0.0003T^2 + 0.0000002T^3 + 26.0T \dots (18)$$

$$\therefore -\Delta_{298} = 12800 \text{ cal.}$$

従つて Cantelo の計算値との差から



を得る。

4. 觸媒の作用に就て

メタンの熱平衡を考へる場合ニッケルを觸媒とする時 $340^\circ - 420^\circ$ の低温に於ては前記 Scheffer, Dokkum 及 $\text{Al}^{12)}$ の稱するが如き Ni-carbide の生成を考慮に入れねばならぬ。



鐵を觸媒とする時は 2) の代りに



なる平衡が成立する事は schenck¹⁷⁾ が精しく研究してゐる。彼は金相學的研究と相俟つて 1), 3) に對する平衡曲線を完成し且夫々に對する平衡恒数を出してゐる。

彼は Cementite の生成熱 -15405 cal. を計算し實測と一致する事に依り一層權威あるものとしたが詳しい紹介は省かうと思ふ。

Eisenstecken¹⁸⁾ は鐵よりも一層接觸作用の大なるコバルトに就き同様の方法で研究し、 668° 以上の高温では Co-Carbide の生成反應を認めず純粹の接觸作用が行はれるが此温度以下では Co-Carbide と Co との混晶の存在を考へねば鐵の場合と同様眞のメタン平衡を説明する事が出来ないだらうと云つてゐる。Co-Carbide を取出すことは出来ぬが

彼はその生成熱 -11300 cal. を計算してゐる。

以上の研究で所謂觸媒作用の單純でなく、觸媒自身が化學變化を受ける事を考へに入れねばならなくなつた。

次に觸媒の處理方法の活性に及ぼす影響に付述べ様と思ふ、既に Cantelo, Mayer 及び Altmayer 等によりニッケルが尤も有効なる事を知られてゐるが、その製法の如何還元¹³⁾の程度及速度の如何が活性に何の様な影響を與へるかに就いて、山口の研究結果を紹介し様と思ふ。

還元溫度に就ては彼は一定量の觸媒を用ひ、1時間1立の速度で各種溫度に於て水素を通した後 850° で10分間メタンを分解させた。その結果 600° 附近で還元したものが最も有効であつた。

還元時間に就ては前同様の條件で且 600° で種々の時間還元した所18時間が最も良好なる成績を示した。此物を分析すれば $\text{Ni } 7.5\%$ であつて未だ十分還元されてゐない。十分還元されたものは反つて活性の減少する事を見た。

活性の持續性に就ては前と同一條件で幾回も分解を繰返して檢べたが第二回に於て少しく活性減少したが後30回もそのまゝ變化のない事を見た。草間及宇野¹⁴⁾も同様に炭素の堆積が觸媒の活性に影響ない事を見てゐる。彼等は觸媒の表面に沈積した炭素を分析した結果ニッケルを檢出し活性の持續性をニッケルの炭素中への擴散に歸したがその機構に關しては Sheffer 等¹⁵⁾の稱する如く Ni-Carbide の生成を考へねばならない。斯くして carbide の分解に依つて低温に於ても石墨の生ずる事は彼等のX線的研究に依つて證明された。

II. 不均一熱分解

前項に於てはメタンの熱分解をすべて均一な溫度で取扱つて來たが之を赤熱せる白金線等の表面に於て反應させると活性熱の計算其

他面白い結果が得られる。

以下に紹介するのは Schwab 及 Pietsch^{(19) (20)} の研究である。

1. 研究方法

彼等の用ひた装置の主要部分は第四圖の如きフラスコであつて、その中央部には赤熱せらるべき白金帶 K が 0 なる錘に依つて懸垂されてゐる。A は白金網であつて電氣化學的分解を検する目的に用ひたので熱分解の目的には使用されない。白金帶 K の片面には CaO 及 BaF_2 を塗つて純粹な熱反應のみを見んとした。

メタンは $4-6 \cdot 10^{-2} \text{ mm. Hg}$ の如き低壓で満し白金帶の赤熱に依つて壓力の増加する速度を MacLeod 壓力計にて觀察した。

白金帶は低壓の交流で加熱し實驗中常に一定溫度に保つ様調節された。フラスコ中の平均溫度は球形のフラスコの中心點に T_1 なる熱源があり外壁の溫度 T_2 との間に直線的溫度降下があると假定する事により簡單に出る。

即 T_x を半径 r なる球の中心より x なる點の溫度とすれば

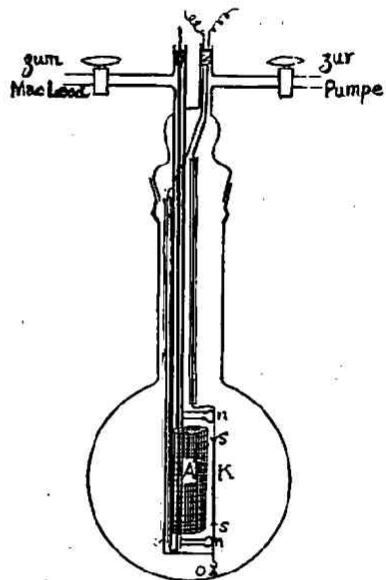
$$T_x = T_1 - \frac{x}{r}(T_1 - T_2)$$

半径 dx なる球の容積 $dV = 4\pi x^2$ なる故平均溫度 T_m は

$$T_m = \frac{\int_{x=0}^r T_x dV}{\int_{x=0}^r dV}$$

—(紹介)—

第 四 圖



(308)

(窪川 貞男) メタンの熱分解

$$\text{積分すれば } T_m = \frac{1}{4}T_1 + \frac{3}{4}T_2 \dots\dots\dots (1)$$

次に β を便宜上瓦斯が T_m なる温度及び V なる容積中に於て 1 ミクロン (10^{-3} mmHg) なる時の標準状態に於ける容積とすると

$$\beta = \frac{V \cdot T_0}{P_0 \cdot T_m}$$

$P_0 = 760 \text{ mm} = 760000$ ミクロン, $T_0 = 273$, V はフラスコ及壓力計中の容積で 1425 cm なる値を代入すると

$$\beta = \frac{0.512}{T_m} \dots\dots\dots (2)$$

今 p をメタンの分壓とし單位時間に單位表面に當る分子の量を m とすると,

$$m = p \sqrt{\frac{M}{RT_1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \dots\dots\dots (3)$$

M にメタンの分子量 16 を, $R = 83.2 \times 10^6$ を代入し p をミクロンに換算すると,

$$m = \frac{p}{\sqrt{T_1}} \cdot 234 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (4)$$

次に u' をメタンの總量, π' をミクロンで表はしたメタンの分壓, A を白金の表面積, ε を熱有効衝突數 (thermische stossausbeute) 即每秒衝突により分解する數の全衝突數に對する比とすると

$$\frac{du'}{dt} = \varepsilon \cdot m \cdot A$$

m に (4) を代入すると

$$\frac{du'}{dt} = \varepsilon \cdot \frac{\pi'}{\sqrt{T_1}} \cdot 234 \times 10^{-6} \cdot A$$

更に u を標準状態に於けるメタンの總容積とすると

$$\frac{du}{dt} = \varepsilon \cdot \frac{0.27}{\sqrt{T_1}} \cdot \pi' \cdot A \dots\dots\dots (5)$$

Kを觸媒の單位表面に對する速度恆數とし、 β を定義の如くすれば

$$\frac{du}{dt} = \beta \cdot \frac{d\pi'}{dt} = \beta \cdot K \cdot A \pi' \dots\dots\dots (6)$$

従つて(5)及(6)より

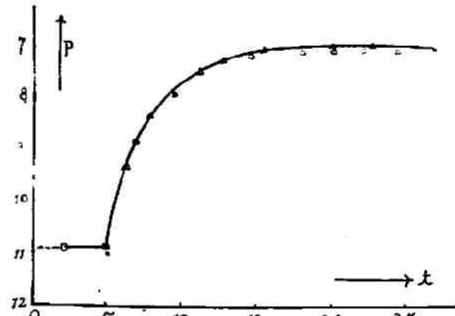
$$\epsilon = \frac{\beta K \sqrt{T_1}}{0.32 t} \dots\dots\dots (7)$$

茲に K, β , T_1 は測定可能であるから(7)式に従つて有効衝突數が計算出来る。

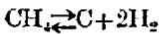
第五圖

2. 測定結果

壓力の時間と共に變化する様子は第五圖に示した。更に $\frac{dp}{dt}$ と $\frac{p}{p_E}$ とをとると第六圖の如く直線的關係が見出される。茲に p_E は反應後一定になつた壓力である。之に依つて



第六圖



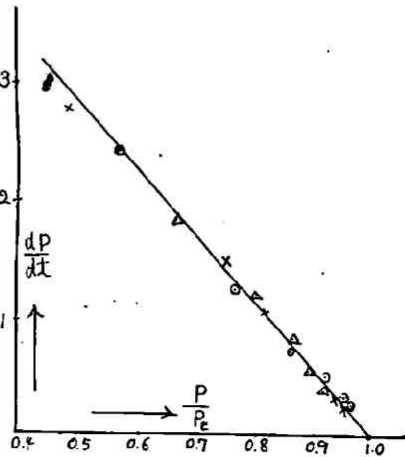
が一次反應である事が確められる。

$$\pi' = p_E - p = p_E \left(1 - \frac{p}{p_E} \right)$$

$$\text{即ち } \frac{d\pi'}{dt} = - \frac{dp}{dt}$$

$$= K \pi' = K p_E \left(1 - \frac{p}{p_E} \right)$$

圖から $K = 0.01542 \text{ sec}^{-1}$ となる。此 K は(6)式の AK に等し



(210)

(窪川眞男) メタンの熱分解

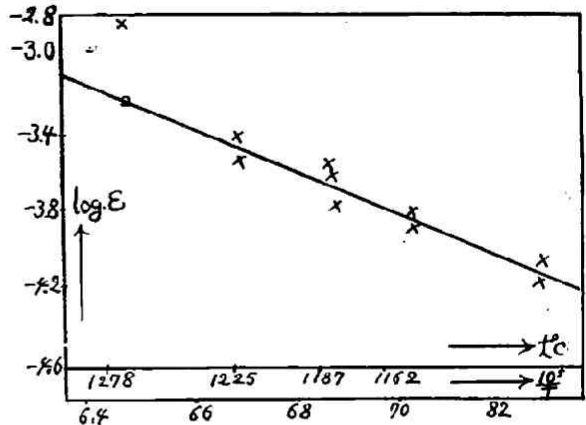
く、 Δ , T_1 , T_m 等測定値を代入すると *stossausbeute* が出る。即ち

$$\epsilon = 0.000082$$

第七圖

此結果に依ると
1200°C に於て前記の壓
の下で白金線上に當る
メタン分子の每一萬個
中一個が分解される事
になる。

彼は多數の實驗結果
から溫度と共に ϵ の變
化する事を認め $\log \epsilon$ と
 $\frac{1}{T}$ との間に第七圖の如
き直線關係のある事を見出した。即ち



$$\log \epsilon = 4.55 - \frac{12000}{T} \dots \dots \dots (8)$$

3. 活性熱の計算とその意義

一分子反應である故に Maxwell の Verteilung を三つの Translation の
自由度に對し積分すれば

$$K = Z \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

茲に q は活性熱, Z は全衝突數である。故に

$$\epsilon = \frac{K}{Z} = e^{-\frac{q}{RT}} \dots \dots \dots (9)$$

吾々の場合に於て反應エネルギーは白金線上に當るメタン分子の
Translation のエネルギーからのみ與へらるゝとすると (9) から容易に

$$\frac{d \log \epsilon}{d \frac{1}{T}} = -\frac{q}{4.57} \dots \dots \dots (9a)$$

—(紹介)—

實驗から得た(8)と比較すれば容易に活性熱が出る。即ち

$$q=54800 \text{ cal.}$$

然し乍ら此値を(9)に入れ ϵ を出すと實測よりも著るしく小になる。故にメタン分子の Translation の自由度だけでは不十分であつて。觸媒の方のエネルギーも考へに入れねばならない。

そこで先 Maxwell の法則により Q から $Q+dQ$ の運動エネルギーを有するメタン分子の differentielle Wahrscheinlichkeit は

$$\frac{dN_{\text{CH}_4}}{N_{\text{CH}_4}} = \frac{1}{RT} \sqrt{\frac{4}{\pi RT}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \sqrt{Q} dQ \dots\dots\dots(10)$$

同様に $U-Q$ と $U-Q+dU$ 間のエネルギーを有する觸媒原子の differentielle Wahrscheinlichkeit は

$$\frac{dN_f}{N_f} = \frac{1}{RT} \sqrt{\frac{4}{\pi RT}} \cdot e^{-\frac{U-Q}{RT}} \sqrt{U-Q} dU \dots\dots\dots(11)$$

故に全衝突系が U と $U+dU$ 間のエネルギーを持つとするとその Wahrscheinlichkeit は (10) と (11) との積でなければならない。

$$\frac{dN_{\text{CH}_4} dN_f}{N_{\text{CH}_4} N_f} = \frac{4}{\pi R^2 T^2} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} \sqrt{Q} \sqrt{U-Q} dU dQ \dots\dots\dots(12)$$

任意のメタン分子に依つて衝突系が U と $U+dU$ 間のエネルギーを持つとするとその differentielle Wahrscheinlichkeit は U をそのままにして Q を 0 から U 迄積分すればよい。即

$$\int_{Q=0}^{Q=U} \frac{dN_{\text{CH}_4} dN_f}{N_{\text{CH}_4} N_f} = \frac{4}{\pi R^2 T^2} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} dU \int_0^U \sqrt{Q} \sqrt{U-Q} dQ \dots\dots\dots(13)$$

この積分を行ふと

$$\int_{Q=0}^{Q=U} \frac{dN_{\text{CH}_4} dN_f}{N_{\text{CH}_4} N_f} = \frac{1}{2 R^2 T^2} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} U^2 dU \dots\dots\dots(13a)$$

活性熱を q とすると全衝突系のエネルギーが $U=q$ を超える時に

(312)

(窪川眞男) メタンの熱分解

反應が起ると考へられるから

$$\varepsilon = \int_{U=q}^{U=\infty} \int_{Q=0}^{Q=U} \frac{dN_{CH_4} dN_f}{N_{O_{CH_4}} N_{O_f}} = \frac{1}{2R^2 T^2} \int_q^{\infty} e^{-\frac{U}{RT}} U^2 dU \dots \dots \dots (14)$$

此積分を行ふと

$$\varepsilon = \frac{1}{3} e^{-\frac{q}{RT}} \left[\left(\frac{q}{RT} + 1 \right)^2 + 1 \right] \dots \dots \dots (14a)$$

$\frac{1}{T}$ で微分し ε で割ると

$$\frac{d \log \varepsilon}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{1}{a \frac{R}{q} + \frac{2aR^2 T}{q^2} + \frac{2aR^3 T^2}{q^3}} \dots \dots \dots (15)$$

茲に a は常用對數の係數である。之と前に實驗の結果得た

$$\frac{d \log \varepsilon}{a \left(\frac{1}{T} \right)} = -12000$$

とを比較すると例へば $T=1460^\circ$ に於ては

$$q = 59900 \text{ cal}$$

之を(14a)に代入して ε を出し測定結果と比較すると $q=54800 \text{ cal.}$ を入れた時よりも實測に近いが未だ小さすぎる。即

$$\log \varepsilon_{1460} (\text{bor.}) = 0.225 - 7$$

$$\log \varepsilon_{1460} (\text{beob.}) = 0.32 - 4$$

そこで尙他に自由度の必要を感じる。次に考へられるのはメタン分子の Rotation の三つの自由度であるが合計九つの自由度に對して前同様 Maxwell の法則を應用すると

$$\varepsilon = \frac{8}{105R^4 T^4} \sqrt{\frac{4}{\pi RT}} \int_q^{\infty} e^{-\frac{U}{RT}} U^3 \sqrt{U} dU \dots \dots \dots (18)$$

此積分を遂行すると

—(紹介)—

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{q}{RT}} \left[\frac{16}{105} \left(\frac{q}{RT} \right)^7 + \frac{8}{15} \left(\frac{q}{RT} \right)^5 + \frac{4}{3} \left(\frac{q}{RT} \right)^3 + 2 \left(\frac{q}{RT} \right) \right] \dots (18a)$$

$$q = 63000 \text{ cal}$$

T=1460' とすると

$$\log_{10} \varepsilon(\text{ber.}) = 0.15 - 1$$

となり反つて實測よりも大きくなる。この事は Rotation の自由度は一部分しか考へに入れなくてもよい事を示す。けれども問題は實測の ε は果して信用出来るものであるかどうかと云ふ事である。實驗温度の如き高温に於て白金表面に當るメタン分子の數千個の中僅、一個がエネルギーの交換を行ふと云ふ事と考へ難い。寧ろ最初に測定出来ぬ程速く反應速度の平衡分布が出来上つたと考へ度い。すると今迄取扱つて來た三つの自由度がメタン分子の廻轉のそれであつても又白金原子の振動のそれであつても實驗上反應に關係しないと云ふ結果になる。この異常な反應速度の計算に當つて問題となるのは吾々が平面であるとして計算して來た白金の表面が實際滑かでない事である。其他壓力計の使用法及び有効衝突數の算出に當つて用ひた平均温度の假定等重要なる活性熱の計算に當つて一層考慮を要すべき點が少くない。

兎も角彼等の得た活性熱の大きさに依つて初期反應の様子が分る。メタンの熱分解に對して考へられる式は

- I $\text{CH}_4 + 19\text{Cal.} = \text{C(結晶)} + 2\text{H}_2$
- II $\text{CH}_4 + 169\text{Cal.} = \text{C(原子)} + 2\text{H}_2$
- III $\text{CH}_4 + 179\text{Cal.} = \text{C(結晶)} + 4\text{H}$
- IV $\text{CH}_4 + 329\text{Cal.} = \text{C(原子)} + 4\text{H}$

活性熱が計算により 50 乃至 60Cal. なる事を知つたから初期反應は I 式に依つて表はれる事が分る。反應熱との間に可成りの差のあるのは所謂吸着炭素の生ずる爲であらう。即メタン分子は吸着に依つ

(314)

(窪川眞男) メタンの熱分解

て炭素を奪はれそれが爲水素分子を放出して分解が起るのでなからうか。或は I 式の反應にそれ程熱を必要とするのはメタン分子が觸媒表面に形成された所謂單分子層に在る分子と一緒になつて分解が起るのでなからうか。斯の如き興味ある問題は今後の十分なる研究に依つて明にされる事と思ふ。

文 献

- 1) R. C. Cantelo, J. Phy. Chem., 31, 124 (1927)
- 2) M. Mayer und V. Altmayer, Ber., 40, 2134 (1907)
- 3) Bone and Jerdan, Chem. News, 73, 151; 74, 286; J. Chem. Soc. 71, 41
- 4) W. A. Bone and H. F. Coward, J. Chem. Soc., 93, 1205 (1908)
- 5) J. N. Pring and D. M. Fairlie, J. Chem. Soc., 101, 91 (1912)
- 6) W. E. Slater, J. Chem. Soc., 109, 101 (1916)
- 7) H. F. Coward and S. P. Wilson, J. Chem. Soc., 115, 1380 (1919)
- 8) Fonda and Aernem, J. Ind. Eng. Chem., 14, 539 (1922)
- 9) R. C. Cantelo, J. Phy. chem., 28, 1035 (1924)
- 10) R. C. Cante'o, J. Phy. Chem., 30, 899 (1926)
- 11) R. C. Cantel., J. Phy. Chem., 30, 1641 (1926)
- 12) F. E. C. Scheffer, T. Dokkum and J. Al,
Rec, Trav. Chim. 45, 803 (1926)
- 13) 山口文之助, Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 289 (1927)
- 14) 草間及宇野, Bull, Inst. phys. Chem. Research, 8, 1 (1929)
- 15) G. N. Lewis, Thermodynamics and the free Energy of
Chemical substances, 571
- 16) Saunders, J. phy Chem., 28, 1151 (1924)

(窪川 誠男) メ タ ン の 熱 分 解

(315)

- 17) R. Schenk, Z. Anorg. allgem. Chem. 164, 145 (1927)
- 18) F. Eisenstecken, Z. Anorg. allgem. Chem., 164, 313 (1927)
- 19) G-M. Schwab and E. Pietzsch, Z. physik. Chem. 121, 189 (1926)
- 20) G-M. Schwab and E. Pietzsch, Z. Elektrochem., 32, 430 (1926)