

第3表 酸化生成物の Carbon balance

實驗 番號	人 造 石 炭	KMnO ₄ / 試料	炭酸ガス %	醋 酸 %	修 酸 %	Crude Benzenoid %
1.	セルローズ水 6hr	6.4	64.19	5.62	28.06	12.54
2	セルローズ水 12hr	6.4	66.58	3.73	17.34	12.60
3	セルローズ水 24hr	7.5	51.43	4.12	12.71	31.72
4	セルローズ水* 6hr	7.1	66.99	4.44	14.50	14.11
5	セルローズ水 N/20 NaOH	6.6	57.51	4.68	17.59	20.41
6	リ グ ニ ン 水	6.4	54.31	4.60	9.00	33.38

又 Bone が炭化度に従い蓚酸と Benzenoid の比が増加すると述べているが、Bone の結果によればリグニン→泥炭→褐炭及亞炭→瀝青炭→無煙炭と炭化度の進むに従い、夫々 (10.5~0.75), (0.65~0.9), (1.5~20), 3.0, 7.0となつてゐるが、筆者等の求めた結果では、セルローズを 6→12→24 時間と石炭化反應の増加するにつれて、各々 0.44→0.73→2.49 と増加している。尙生成せる Benzenoid の確認は現在實驗を行つてゐる。

文 献

- 1) R. V. Wheeler & D. T. Jones; J. Chem. Soc. **109**, 707 (1916).
- 2) F. Fischer; Brenn. Chem., **2**, 129 (1921).
- 3) 舟阪渡, 横川親雄, 須賀操平, 梶山茂 工化誌, 印刷中
- 4) E. Berl & W. Koerber; Ind. Eng. Chem., **32**, 676 (1940).
- 5) R. C. Smith & H. C. Howerd; J. A. C. S. **59**, 235 (1937).
- 6) W. A. Bone & G. W. Himus; Coal its Constitution and Uses, 184 (1936).

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)

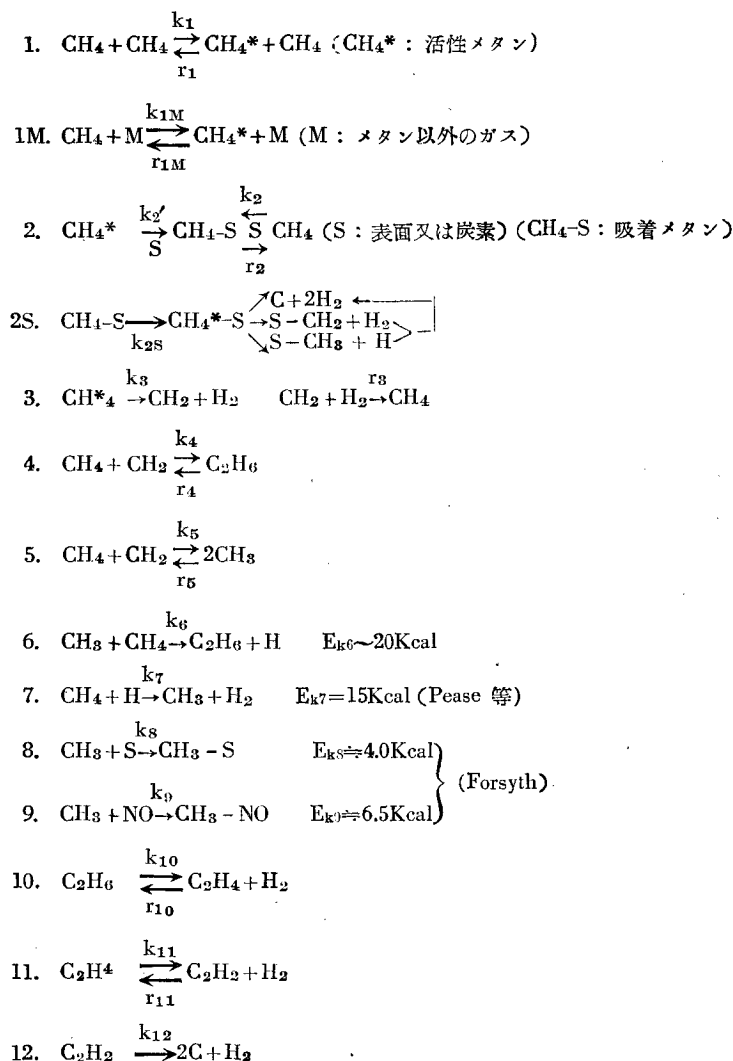
メ タ ン の 熱 分 解 機 構 特に連鎖性の程度について

On the Mechanism of the Thermal Decomposition of Methane
especially on the Contribution of the Chain Mechanism

兒玉信次郎・多羅間公雄・加藤士一郎・早川修一

Shinjiro Kodama, Kimio Tarama, Shiichirō Katō and Shūichi Hayakawa

吾々が比較的低壓の下で行つたメタン分解實驗結果を説明する爲に、メタン分解機構として Kassel の提出したものに、メタンの活性化、脱活の過程及び連鎖過程等を補足した分解機構を考え、之に基きメタン分解に含まれる連鎖性の程度を検討した。分解機構の主なる過程は次の如くであるとする。



この機構に於て5の過程で生成したメチル基は，6,7の過程で連鎖的にメタン分解をうながす可能性がある。Voge の計算によると，6の反応は20Kcalの吸熱反応であるから E_{k6} が20Kcal程度の値をとり之が連鎖の律速過程をなすと考えられる。

扱てこのメタン分解機構によつて，先ず純メタンの初期分解速度を求めるに，反応初期なるためメタン圧力変化，炭素，水素等他ガスの影響が無視出来るから，1M, 2S, 9の過程を除き，又1,2の兩過程以外は何れも逆過程を無視し，更に連鎖破壊過程として，8のみを採用すれば，メタン分解初期速度は

$$v = -\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = \frac{2k_3k_1(\text{CH}_4)^2}{r_1(\text{CH}_4) + k_3 + k_2'} \left\{ 1 + \frac{2k_6k_5(\text{CH}_4)}{(k_4 + k_5)k_8} \right\}$$

となり、 $v = k_1(\text{CH}_4)$ なる形で求めた一次速度恒数 k_1 は次式で表わされる。

$$k_1 = \frac{2k_3k_1(\text{CH}_4)}{r_1(\text{CH}_4) + k_3 + k_2'} \left\{ 1 + \frac{2k_6k_5(\text{CH}_4)}{(k_4 + k_5)k_8} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

(1)式の右邊第2項は連鎖機構による部分で、之を k_c とし非連鎖部分を k_n とすれば

$$k_1 = k_n + k_c = n \cdot k_n \quad k_n = \frac{2k_3k_1(\text{CH}_4)}{r_1(\text{CH}_4) + k_3 + k_2'} \dots\dots\dots(2)$$

$$n = \frac{k_1}{k_n} = 1 + \frac{2k_6k_5(\text{CH}_4)}{(k_4 + k_5)k_8} \dots\dots\dots(3)$$

ここに n は Hinshelwood の所謂 mean chain length である。實驗的には副反應が起るため正確に n を決定出来なかつた。一方上式(3)に於ても k_4 , k_5 , k_6 等の値が餘り正確に知られていないので n を直接求め得ない。そこで吾々は次の如くして之等の値を求めた。即ち NO を加えた場合過程 9 以外の副反應を無視し得るとすれば、其時のメタン分解速度恒数 $k_{1\text{NO}}$ は

$$k_{1\text{NO}} = \frac{2k_3k_1(\text{CH}_4)}{r_1(\text{CH}_4) + k_3 + k_2'} \left\{ 1 + \frac{2k_6k_5(\text{CH}_4)}{(k_4 + k_5)(k_8 + k_9(\text{NO}))} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

となり、NO を加えた爲の速度恒数低下率 $k_{1\text{NO}}/k_1$ は

$$k_{1\text{NO}}/k_1 = \left\{ 1 + \frac{2k_6k_5(\text{CH}_4)}{(k_4 + k_5)(k_8 + k_9(\text{NO}))} \right\} / \left\{ 1 + \frac{2k_6k_5(\text{CH}_4)}{(k_4 + k_5)k_8} \right\} \dots\dots(5)$$

上式に於て k_8 , k_9 は Forsyth の實驗値から計算し得る故、NO を極く僅か添加した場合、即ち副反應の影響が比較的少いと思われる條件での NO による速度低下率の實驗値を用いて(5)式から種々の條件で、 $k_6k_5/(k_4 + k_5) = K$ を求めると、1159°K, G 管でメタン壓 8mmHg に對し、0.2~0.6% NO を加えた時の實驗値からは、 $K = 4.42 \sim 8.84 \times 10^{-15}$ 、同溫度で A 管に於てメタン壓 4~8mmHg, NO 0.8~2.0% の場合 $K = 4.42 \times 10^{-15}$ となり、大體一定の値を得る。又 1198°K, 1237°K に於ける實驗値からも同様の條件で $K = 7 \sim 23 \times 10^{-15}$ の範圍の値を得た。之を平均して $K = 14.3 \times 10^{-15}$ とすれば、前項で述べた如く、 E_{k_6} は大體 20Kcal 程度と考えられるから、1198°K に於て、 $k_5/(k_4 + k_5) \div 1/15$ 即ち $E_{k_5} - E_{k_4} \div 6.5 \text{Kcal}$ なる事を知る。之の値は大體妥當と考えられる。次にこの $E_{k_5} - E_{k_4} = 6.5 \text{Kcal}$ $E_{k_6} = 20 \text{Kcal}$ なる値を用いて、(3)式によつて n を求めてみると次表の如くなる。

第 1 表				
溫度°K	反應管	表面比	メタン壓(mmHg)	n
1159	G	1.63	1~10	1.04~1.36
"	A	1.25	1~10	1.05~1.48
1237	G	1.63	1~10	1.06~1.51
"	A	1.25	1~10	1.08~1.83

第1表より吾々の實驗範圍では、連鎖性の程度が甚だ小であり、 n の變化も著しくない事を知る。以上の取扱では、低壓の條件の下で、連鎖破壊が 8 の過程で表面に於てのみ起るとしたが、壓力が高くなると、氣相に於けるメチル基消失過程も無視出來ず、(5)式の k_8 の項が更に大となり、 n が大となる傾向が逆に抑制され、メタン壓の變化による n の變化は上表の値より更に小であらう。従つて吾々の實驗條件下では n は殆んど 1 に近く、又その反應條件による變化も殆んど無視して良い程度であると云い得る。

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)