

化学衝撃波管による高温反応

I. メタン, アセチレン-窒素系よりの HCN 生成

倉谷 健治・矢野 敬幸*・小倉 啓男・梁 洪森**

(1986年3月4日受理)

High Temperature Reaction by Chemical Shock Tube

I. HCN Formation in N_2 - CH_4 , C_2H_2 Systems

By

K. KURATANI, T. YANO, H. OGURA and K. RIANG

Abstract: The fact that even the molecular nitrogen reacts with hydrocarbon-fragments at high temperature range was found experimentally. In a system N_2 - CH_4 -Ar, a reaction scheme composed of related elementary reactions having reasonable rate constants is able to explain the experimental results. However, in a N_2 - C_2H_2 -Ar system, there are a lot of elementary reactions having uncertain rate constants, and only the general trends of the experimental facts were explained by the aforementioned scheme.

概 要

高温においては窒素分子も炭化水素フラグメントと反応して HCN を生成することを実験的に確認した。メタン- N_2 の系では関与すると見られる各種素反応で反応スキームを組立て、今までに集成されている速度定数を用いてほぼ満足に実験結果を説明できるが、アセチレンより出発すると、関与する素反応の速度定数が不確定なことの影響が大きく、実験値と傾向的に一致するに止まる。

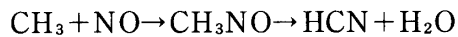
* 一橋大学

** 中華人民共和国

序 文

大気汚染に関連して Fuel-N の寄与を調べている間に、対照実験として炭化水素～N₂系での HCN 生成を考慮する必要があると考えられたので、二三の実験を行なった。常圧で空気を酸化剤とする燃焼条件下では炭化水素～N₂系からの HCN 生成量は僅かで無視し得る程度であるが、反応系の活性化エネルギーを求めるために実験温度範囲を高温まで拡張すると、HCN も相当量検出される。

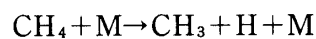
今対象を炭化水素～チッ素化合物の反応という形で検討することにすると、炭化水素としてはメタンを代表物質とみなし得るが、チッ素化合物としては NH₃、NO 等が N₂ 以外にも考えられる。しかし前2者の関与する反応



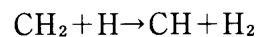
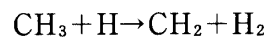
のうち、NH₃ によるものは HCN 合成法としても知られており、一方 NO によるものは、当研究室での衝撃波実験によっても既に確認されているので、やはり対象としては、チッ素化合物中で最も不活性なチッ素分子 N₂ を取扱うべきであると考えられる。しかも CH₄～N₂系は始原大気の主要組成とも見られるので[始原大気の組成としては酸化性、還元性の両論がある]、始原大気内での C-H-N 系化合物の生成機構を考える上にも興味深い。

炭化水素～N₂の混合系で 2300-3000 K での HCN 生成を論ずる場合、チッ素分子の解離によるチッ素原子の生成量は極めて少いので、炭化水素またはそのフラグメントと反応するものもチッ素分子であるとしなければならない。

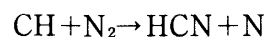
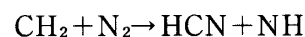
メタンを出発物質とした場合には、第3分子を M で表わすと



等で生成するメチル基 CH₃ は水素引抜反応により

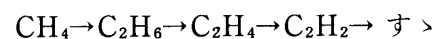


に転じ、これらが N₂ 分子と反応して

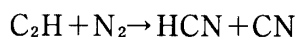


の径路で HCN が生成すると考えられている [1].

一方、このような高温ではメタン自体の熱分解は



と進行し、最終的にはアセチレン C_2H_2 の熱分解と等価となる。しかも $C_2H_2 \sim N_2$ 系で今回行なった実験では、 CH_4 を出発物質とするより、 C_2H_2 より出発した方が HCN の生成量が大きく、2800 K までの実験では活性化エネルギーも高い。従って HCN 生成反応としては上例にならって



も HCN 生成の 1 ルートとして追加する必要があると考えられる。

実 験 法

magic hole 型の化学衝撃波管 [2] を用いたが、これは内径 4 cm ϕ のパイレックス製の低圧部 [$L=2.7$ m] とステンレス製の高圧部 [$L=1$ m] とよりなり、ダンプタンクの内容積 $V=80$ l で、低圧室の隔膜側に取付けられている。

分析用に採取するガス量を可能な限り少量 (200 torr, 50 cc) としたため、末端付近のみから試料を採取したとみなされるので、試料が経験する高温持続時間 (約 1 ms) を末端での値 τ_0 で近似し得る。反応系には N_2 分子が採択されているので、大気よりのリークによって反応系が汚染されるのは望ましくなく、低圧部は十分に排気後、一度アルゴンを 100 torr 程度つめた後、再度 8×10^{-5} torr まで排気し、リークレートが 6×10^{-5} torr/分程度であるので、試料ガス導入後、5 分以内に衝撃波をとばす事を厳守した。

分析用の採取ガスは上記のように少量であるので、分析感度を十分上げる必要があり、ガスクロマトグラフ分析の条件としては、分析対象に応じ

HCN…ヘリウムイオン化検出器—ポラパック Q \sim 0.8 m, 70°C

炭化水素…焰イオン化検出器—ポラパック N 2 m, 130°C

H_2 …熱伝導度セル—モレキュラシーブ 1 m, 常温

を併用した。生成ガス中 C_4H_2 は $C_4H_2-C_2H_2-H_2$ の平衡について、実験の本題とは離れるが、別の興味を持たれるので、綿密な分析対象の一つとしていたが、本実験は高温で行われており、一方上記平衡は 1500 K 付近が問題となることが判って来たため、結果的には、この平衡関係に対して興味ある知見を得るには至らなかった。

又 CH_4 を出発物質とした場合、採取した試料ガス中にも CH_4 が 200 \sim 500 ppm 検出されていた。我々の実験条件ではメタンは全量アセチレン等に転換しているはずであるから、この CH_4 残量は未反応の境界層領域に由来するものと解することもでき、境界層効果を知る目安としては興味深い。HCN 生成を論ずる分析結果に影響を及ぼす程の量ではない。

実験結果は表 1 (1 ms での生成量 ppm 単位) に一括されているが、メタンより出発した場合には

- i) メタンの減量と生成炭化水素との C-バランスは良い。
- ii) 水素バランスも表 1 に示したように 1 に近い。

のに対し、アセチレンより出発すると

- i) アセチレンの大部分は C_6 以上の炭化水素に転換したと見られ、実測された C-バラ

ンスは不良である。

ii) 水素バランスも表示されたように、捕捉された生成物から予測される生成量は僅かで、重合が相当程度進行している。

となり、両者に大差がある。この事は、メタンより出発する時にはアセチレンへの転換に時間を要するため、与えられた反応時間内ではアセチレン熱分解の特異性が希釈されているためと考えられる。

表 1-i)

T ₅	HCN	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₂	H ₂ 計算/H ₂ 実測
CH ₄ : N ₂ = 1.00 : 1.89 %								
2370	4.2	16040	631	5240	28.1	6.5	237	1.09
2430	6.7	16390	380	4950	21.5	3.5	238	1.01
2470	5.0	16760	487	5180	25.7	4.6	235	1.03
2590	16.1							
2635	24.3	13460	110.5	4280	23.8	6.5	171	1.07
2680	27.1	16270	374	4950	21.7	2.6	222	1.01
2730	51.8	12970	522	4280	19.3	4.0	202	1.09
2830	68.4	14590	661	4920	29.9	4.8	181	1.10
2840	87.0	15060	624	4920	28.0	4.6	186	1.07
CH ₄ : N ₂ = 1.00, 3.83 %								
2430	8.7	16180	344	5430	30.8	5.3	254	1.12
2450	16.5	16060	463	4040	39.0	4.7	164	0.83
2530	22.9	14880	311	4920	26.9	3.3	224	1.10
2550	27.4	15110	335	5160	20.9	3.8	215	1.13
2610	40.8	14260	690	4310	24.6	4.3	167	0.99
2700	65.6	14850	575	4390	22.4	3.6	172	0.97
2710	71.1	15120	420	4390	43.0	3.6	262	1.00
2820	197	14970	559	5400	20.3	4.5	184	1.17

表 1-ii)

T ₅	HCN	H ₂	C ₂ H ₂	C ₄ H ₂	H ₂ 計算/H ₂ 実測
C ₂ H ₂ : N ₂ = 1.00 : 2.5 %					
2215	5.2	3750	4400	949	0.25
2445	2.7	3740	4490	931	0.25
2460	9.7	3800	4280	936	0.25
2505	32.9	4620	4510	961	0.21
2510	22.8	3620	5110	996	0.28
2525	28.3	3870	4140	969	0.25
2650	113	3780	4200	936	0.25
2690	92.8	3870	4200	883	0.23
2715	216	3820	3950	811	0.21
2815	226	3720	4130	806	0.22
C ₂ H ₂ : N ₂ = 1.00 : 5.0 %					
1985		2500	6130	1080	0.43
2200		3690	4210	1370	0.37
2430	7.5	3710	4150	1160	0.31
2435	6.5	3970	4170	1200	0.30
2485	9.4	3440	3990	1090	0.32
2520	31.1	3770	4100	1120	0.30
2625	102	3730	3930	1120	0.29
2630	90.2	3870	3890	1100	0.28
2795	384	3690	3600	1010	0.27
2805	540	4200	3890	1050	0.25

反 応 機 構

C₁~C₄ 炭化水素の移行についての主要な道筋は次のように考えられる。
まずメタンは熱分解してエタンとなるが



エタンは Olson[3]によれば





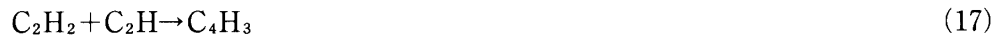
等の反応によってエチレンへ，更に Olson[3]，Just[4]によると



等によってアセチレンに進む．小倉[5]によればアセチレンの熱分解は



を開始反応とし，複雑な径路を辿って C_n 不飽和炭化水素に移行するが，我々はその重合過程よりも，チッ素と反応し得ると見られる C_2H の生成，消滅に関心を寄せているのであるから， C_4 炭化水素で C_2H_2 ， C_2H のシンクを代表させる事とし， C_4 以上の炭化水素の挙動については論じない事とする．従って



によってアセチレンの分解過程を置き換えると共に，上記諸反応で生じた H 原子の終結反応として



を加える．

炭化水素の熱分解機構については以上が主反応と見なしているが，Tabayashi (CH_4 分解)，[6]，Koike[7]Gardiner[8]，Olson[3]，[16]，Lee[9]，Skinner[10]，Tanzawa[11]等(いずれも C_2 炭化水素の分解)が上記以外に多数の素反応をそれぞれの熱分解スキームに追加しているので，ここでも出発に際しての第1次処理には，これらの多数の素反応群を加えたスキームとした．

一方 HCN の生成過程としては始めに述べたように



を考えているので、このための CH_2 , CH 生成過程を付加しておく必要がある。



このほか、Shaub[12]の提案した H-C-N 間の素反応として



及び、HCN 自体の熱分解



を加え、表2のスキームを第1次処理として組立てた。図1は炭化水素間の高温での移行状況を模式化したものである。

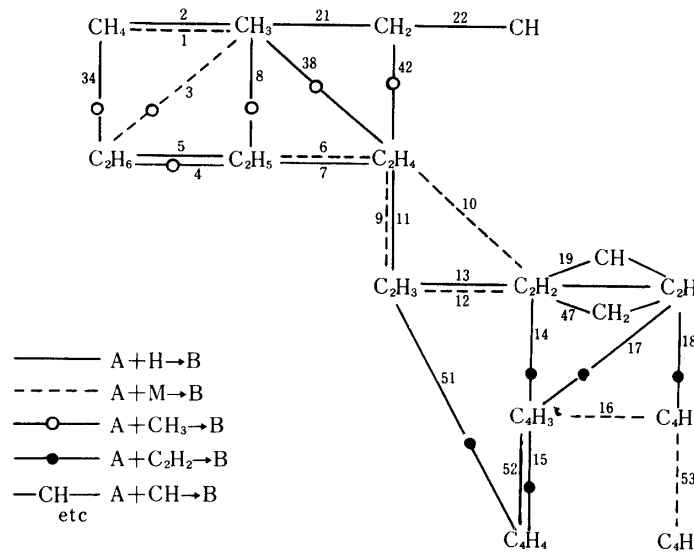


図1 炭化水素の熱分解経路

表 2

番号	反応式	k _r	A	n	E _a	k _r	A	n	E _a	文献	反応式コード	ランク
1	CH ₄ + M	= CH ₃ + H	+ M	0	0.210D+18	0.298D+16	0.210D+18	0	93550	SEE TEXT	M-7	2
2	CH ₄ + H	= CH ₃ + H ₂	+	3.00	0.244D+05	0.466D+15	0.244D+05	0	8750	CLARK	M-8	2
3	C ₂ H ₆ + M	= CH ₃ + C ₂ H ₅ + M		0	0.185D+17	0.374D+14	0.185D+17	0	25750	SEE TEXT	D-1	2
4	CH ₃ + C ₂ H ₆	= CH ₄ + C ₂ H ₅ +		4.00	0.550D+00	0.839D+15	0.550D+00	0	57790	CLARK	D-3	0
5	H + C ₂ H ₆ + M	= H ₂ + C ₂ H ₅ + M		0	0.130D+15	0.420D+13	0.130D+15	0	9370	OLSON	D-2	2
6	C ₂ H ₆ + M	= C ₂ H ₄ + H ₂ + M		0	0.131D+17	0.326D+17	0.131D+17	0	29550	SEE TEXT	D-4	2
7	C ₂ H ₆ + H	= C ₂ H ₄ + H ₂ +		0	0.186D+13	0.182D+13	0.186D+13	0	71310	OLSON	D-5	0
8	CH ₃ + CH ₃ +	= C ₂ H ₆ + H +		0	0.400D+15	0.163D+16	0.400D+15	0	940	GARDINER	D-16	2
9	C ₂ H ₄ + M	= C ₂ H ₃ + H + M		0	0.380D+18	0.286D+17	0.380D+18	0	98170	JUST	D-12	2
10	C ₂ H ₄ + M	= C ₂ H ₂ + H ₂ + M		0	0.210D+18	0.120D+17	0.210D+18	0	40300	OLSON	D-22	2
11	H + C ₂ H ₄ +	= C ₂ H ₃ + H ₂ +		0	0.110D+15	0.272D+14	0.110D+15	0	8950	MCLANE	D-15	2
12	C ₂ H ₃ + M	= H + C ₂ H ₂ + M		0	0.341D+15	0.794D+14	0.341D+15	0	7520	SEE TEXT	D-21	2
13	H + C ₂ H ₃ +	= H ₂ + C ₂ H ₂ +		0	0.100D+14	0.916D+13	0.100D+14	0	65080	OLSON	D-20	2
14	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂ +	= C ₄ H ₄ + H +		0	0.200D+12	0.126D+13	0.200D+12	0	45800	TANZAWA	Q-1	2
15	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂ +	= C ₄ H ₄ + C ₂ H +		0	0.324D+14	0.398D+14	0.324D+14	0	30990	kr : TANZAWA	Q-6	2
16	C ₄ H ₃ + M	= C ₄ H ₂ + H + M		0	0.100D+17	0.145D+17	0.100D+17	0	59700	TANZAWA	Q-7	2
17	C ₂ H + C ₂ H ₂ +	= C ₄ H ₃ +		0	0.646D+12	0.646D+13	0.646D+12	0	68890	OGURA	Q-4	2
18	C ₂ H ₂ + C ₂ H +	= C ₄ H ₂ + H ₂ +		0	0.398D+14	0.603D+15	0.398D+14	0	1400	OLSON	Q-3	2
19	C ₂ H ₂ + H	= C ₂ H + H ₂ +		0	0.181D+15	0.613D+14	0.181D+15	0	15430	JENSEN	D-25	2
20	H ₂ + M	= H + H + M		0	0.458D+15	0.116D+15	0.458D+15	0	4360	KURATANI	H-5	2
21	CH ₃ + H +	= CH ₂ + H ₂ +		0	0.100D+14	0.970D+13	0.100D+14	0	7890	JACHI	M-25	2
22	CH ₂ + H +	= CH + H ₂ +		0	0.270D+12	0.224D+14	0.270D+12	0	33560	TANZAWA	M-31	2
23	CH ₂ + N ₂ +	= HCN + NH +		0.67	0.100D+15	0.158D+14	0.100D+15	0	23880	HEAP	C-27	2
24	CH + N ₂ +	= HCN + N +		0	0.400D+12	0.150D+13	0.400D+12	0	8000	MATSUI	C-26	2
25	C ₂ H + N ₂ +	= HCN + CN +		0	0.100D+17	0.521D+14	0.100D+17	0	77400	ASSUME	---	2
26	CN + H ₂ +	= HCN + H +		0	0.300D+13	0.566D+13	0.300D+13	0	16100	SHAUB	C-28	2
27	CH ₂ + N +	= HCN + H +		0	0.100D+14	0.0	0.100D+14	0	0	SHAUB	C-30	0
28	C ₂ H ₂ + CH +	= C ₂ H + CH ₂ +		0	0.100D+12	0.0	0.100D+12	0	0	TANZAWA	D-24	2
29	CH + N +	= CN + H +		0	0.500D+13	0.159D+12	0.500D+13	0	7710	SHAUB	C-29	0
30	CN + CH ₂ +	= HCN + CH +		0	0.100D+14	0.408D+13	0.100D+14	0	0	SHAUB	C-33	1
31	N + C ₂ H +	= CH + CN +		0	0.180D+15	0.253D+14	0.180D+15	0	4000	SHAUB	C-32	2
32	CH ₄ + CH ₂ +	= CH ₃ + CH ₃ +		0	0.249D+14	0.142D+13	0.249D+14	0	25600	TABAYASHI	M-28	0
33	CH ₃ + C ₂ H ₄ +	= CH ₄ + C ₂ H ₃ +		0	0.500D+13	0.220D+14	0.500D+13	0	13000	TABAYASHI	D-19	0
34	CH ₃ + CH ₃ +	= C ₂ H ₆ + H +		0	0.800D+14	0.568D+15	0.800D+14	0	19160	TABAYASHI	D-6	2
35	CH ₃ + CH ₄ +	= C ₂ H ₅ + H ₂ +		0	0.100D+14	0.402D+12	0.100D+14	0	7440	TABAYASHI	D-7	0
36	CH ₂ + C ₂ H ₆ +	= C ₂ H ₅ + CH ₃ +		0	0.122D+14	0.299D+13	0.122D+14	0	25080	TABAYASHI	D-10	0
37	CH ₂ + C ₂ H ₄ +	= C ₂ H ₃ + CH ₃ +		0	0.109D+14	0.275D+13	0.109D+14	0	16960	TABAYASHI	D-11	0
38	CH ₃ + CH ₃ +	= C ₂ H ₄ + H ₂ +		0	0.600D+17	0.239D+19	0.600D+17	0	97360	GARDINER	D-17	2
39	CH ₃ + C ₂ H ₅ +	= CH ₄ + C ₂ H ₄ +		0	0.400D+14	0.698D+16	0.400D+14	0	69910	LEE	D-8	0
40	CH ₃ + C ₂ H ₃ +	= CH ₄ + C ₂ H ₂ +		0	0.160D+13	0.261D+14	0.160D+13	0	63690	SKINNER	D-29	0
41	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₅ +	= C ₂ H ₈ + C ₂ H ₄ +		0	0.100D+14	0.304D+16	0.100D+14	0	66030	SKINNER	D-9	0
42	CH ₃ + CH ₂ +	= C ₂ H ₄ + H +		0	0.200D+14	0.813D+15	0.200D+14	0	58460	SKINNER	D-18	2
43	CH ₂ + CH ₂ +	= C ₂ H ₂ + H ₂ +		0	0.300D+14	0.0	0.300D+14	0	0	OLSON	D-18	2
44	CH ₂ + N +	= CH + NH +		0.67	0.600D+12	0.966D+13	0.600D+12	0	18460	MAYER	D-27	1
45	CH ₂ + CH ₂ +	= CH ₃ + CH +		0	0.700D+14	0.155D+14	0.700D+14	0	13480	MAYAUCHI	C-31	1
46	CH + CH ₃ +	= CH ₂ + CH ₃ +		0	0.100D+13	0.260D+12	0.100D+13	0	14120	HEAP	M-42	0
47	C ₂ H ₂ + CH ₂ +	= C ₂ H + CH ₃ +		0	0.100D+13	0.351D+12	0.100D+13	0	770	TANZAWA	D-33	2
48	CN + NH +	= C ₂ H + N ₂ +		0	0.100D+15	0.258D+15	0.100D+15	0	91600	HEAP	C-25	1
49	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₄ +	= HCN + H ₂ +		0	0.500D+15	0.126D+14	0.500D+15	0	64700	MCLANE	D-13	0
50	NH + CH ₂ +	= HCN + H ₂ +		0	0.100D+14	0.0	0.100D+14	0	0	ASSUME	C-34	0
51	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃ +	= C ₄ H ₄ + H +		0	0.158D+14	0.589D+14	0.158D+14	0	25080	TANZAWA	Q-2	1
52	C ₄ H ₃ + H + M	= C ₄ H ₄ + M +		0	0.100D+16	0.158D+17	0.100D+16	0	77090	kr : TANZAWA	Q-5	2
53	C ₄ H ₂ + M +	= C ₄ H + H + M		0	0.347D+18	0.141D+17	0.347D+18	0	80030	TANZAWA	Q-8	2
54	HCN + M +	= CN + H + M		0	0.570D+17	0.757D+16	0.570D+17	0	117100	JUST	---	2

速度定数

反応スキームの組立てと同様に重要な事は、これらの素反応の速度定数に適正なものを採用しなければならないという点である。その際検討すべき事項は

i) 単分子反応にあつては実験条件の圧力、温度に見合った fall off 効果を加味した速度定数を用いること。

ii) 例えばメタンを出発物質としてもアセチレンが中間に大量に生成し、アセチレンのフラグメントが HCN 生成に寄与するので、大量の中間物質の生成という事実に合わせて、正反応ばかりではなく、逆反応の寄与も考慮しないと、全体としての反応速度を正確に求め得ない事となる。従つて平衡定数の知見が必要となるが、平衡定数が高温まで求められていない時には、これらを改めて算出する必要がある。

iii) 多数の素反応の速度定数を選定するに当り、従来より進めていた、「高温反応の速度定数の集成」[13]を急ぎ、それに基づいて、表2に示す素反応速度式を選定する手順によつたが、文献等に散見される各種素反応の速度定数式の誤差、信頼性が明確ではないので、同一素反応について、多数の速度式が提案されている場合には、その中央値を採択したが、後述するように分散の激しいものや、提案式の少ない場合には問題が残されている。図2には速度定数の集成状況を二三の例について図示する。

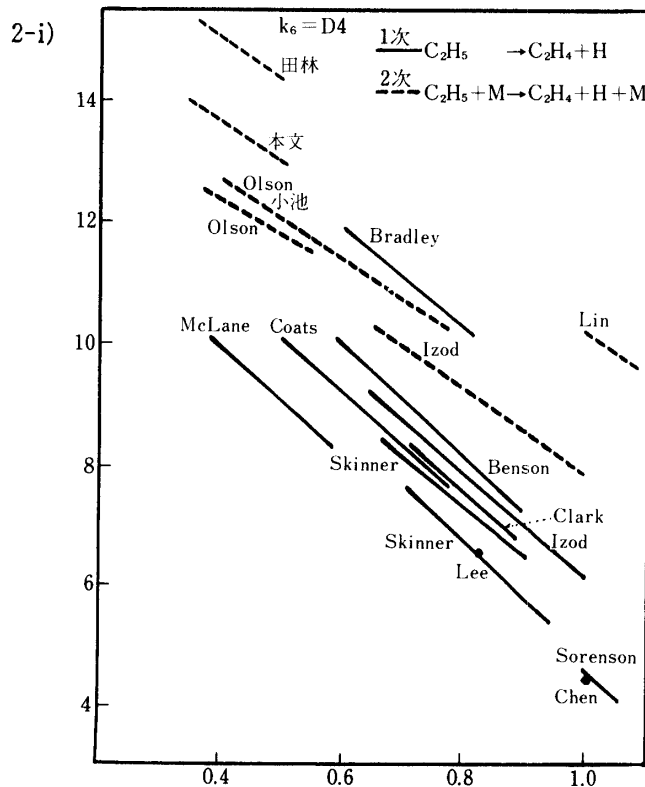


図2 速度定数の例示

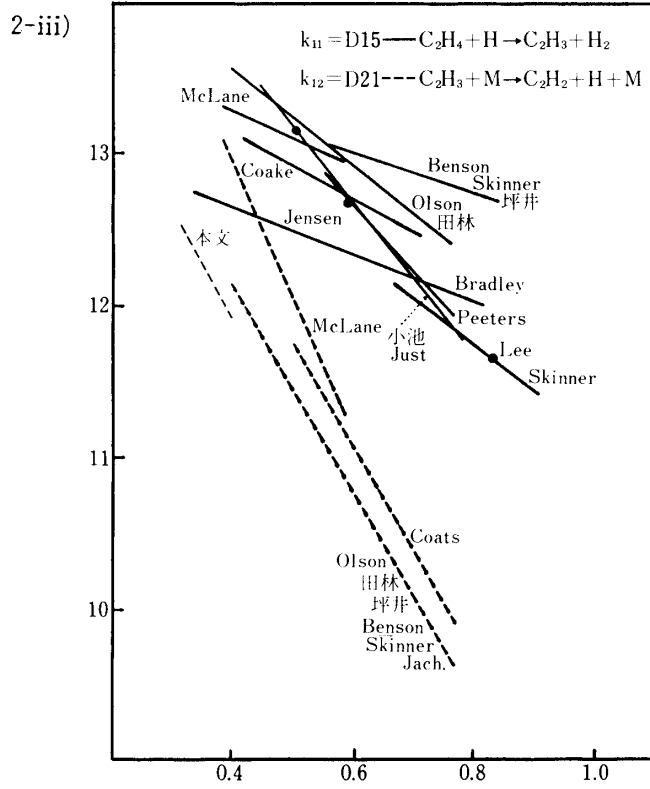
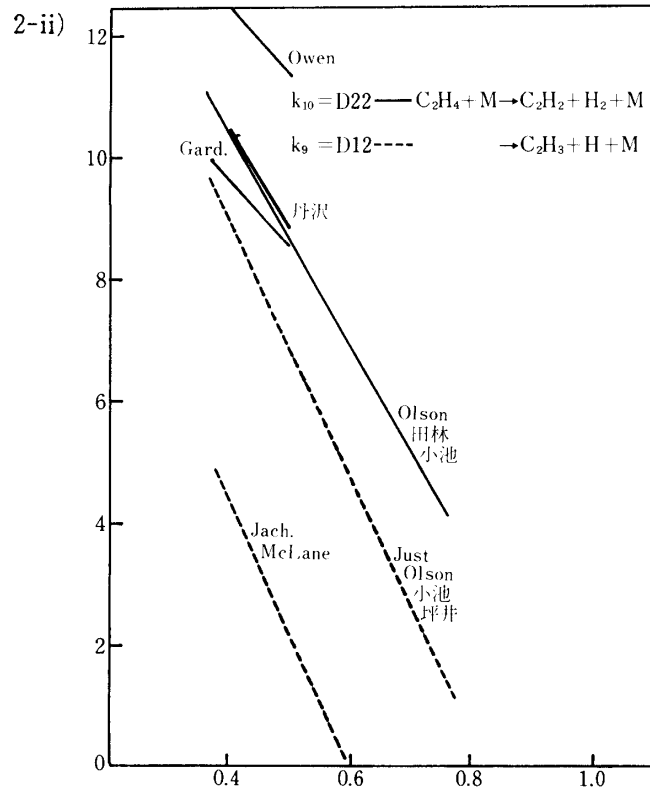


図 2 速度定数の例示

単分子反応速度の fall off 効果

今回の実験条件は高温で数気圧以下の圧力であるため fall off 領域に入り、高圧 1 次限界式

$$k_{\infty} = A_{\infty} \exp(-E^*/RT) \quad \text{〔EQ. 1〕}$$

低圧 2 次限界式

$$k^0 = \lambda Z \frac{\exp(-E^*/RT)}{(S-1)!} (E^*/RT)^{s-1} \quad \text{〔EQ. 2〕}$$

のいずれをも適用する事はできず、実験条件に見合った RRK の速度式 ($x = (E - E^*)/RT$ とする)

$$k = \frac{A_{\infty} \exp(-E^*/RT)}{(S-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} dx}{1 + \frac{A_{\infty}}{\lambda Z [M]} \left(\frac{x}{x + E^*/RT} \right)^{s-1}} \quad \text{〔EQ. 3〕}$$

の Kassel 積分を 2300–3000 K で実施して、各温度での実験条件に見合った速度定数を求めて使用する事としたが、簡単のために、各温度で算出した速度定数をアルレニウス型の fall off 速度式

$$k_{app} = A_{app} \exp(-E_{app}/RT) \quad \text{〔EQ. 4〕}$$

で整理してある。

Kassel 積分の実施に当っては、衝突半径を 5 Å に統一して衝突数 Z を表示し、第 3 体濃度 $[M] = 1.6 \times 10^{-5}$ mole/cm³ と仮定し、高圧限界式既知の単分子反応例について、それぞれの文献を参照の上、有効振動子数 S 、衝突効率 λ を設定した*

ii) 平衡定数の算出

正反応速度定数 k_f については、既に多数の提案が発表されているので、その集成結果より実験条件に合った適正な速度定数を採択すればよいが、C₂ 以上の炭化水素の関与する反応では、その逆反応の速度定数 k_r にまで言及されている例は少い。従って両者の間には平衡定数 K を介して

$$k_r = k_f / K \quad \text{〔EQ. 5〕}$$

の関係がある事を利用して k_r を求める事となるが、それには平衡定数 K の値が高温まで必要となる。

* fall off 域も実験されていて、速度定数が 1/2 となる点が求めれば

$$A_{\infty} [1 + E^*/RT]^{1-s} = \lambda Z [M]_{1/2}$$

の関係より衝突効率 λ が求められる。

多くの簡単な分子種については、平衡定数を含めて熱力学諸関数の値が JANAF の表に一括されているが、ここで扱っている C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_3 , 及び C_4 炭化水素については未知である。 C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_3 については低温域での熱力学関数値が求められているので、3000 K まで拡張すればよく、 C_2H_6 , C_2H_5 では束縛回転の寄与を Pitzer, Gwinn[17]の表を用いて評価すればよい。 C_4 炭化水素については、既報の関数値はないので、表 A-1 の各種分子定数を用いて熱力学関数を求め、表 A-2 にその結果を示す。

なお、表 2 にはこのようにして求めた kr の値も示してあるが、速度定数の小さいものについては簡略化のために $kr=0$ と置いた。

* *	文献	λ	S	E^*/R	$\log A_\infty$	$\log A_{app}$	E_{app}
CH_4	Hartig ⁽¹⁴⁾	1.0	4.5	52320	14.799	12.526	93550
C_2H_3	Skinner ⁽¹⁰⁾	0.031	4	19120	11.2	9.738	31630
C_2H_5	Marshall ⁽¹⁵⁾	0.637	6	20580	13.5	11.322	29550
C_2H_6	Olson ⁽¹⁶⁾	0.07	12	45360	16.85	11.475	57790

Contribution Check

表 2 の素反応群には反応熱の見地から起りそうもない反応や、微量生成物間の反応で無視し得るものは除いてあるが、それでもかなり多数である。反応の筋道を考える上にも、又計算機シミュレーションを簡素化する上にも、これらの素反応群から、重要な素反応のみを抽出する必要がある。

今 dt 時間内での i 成分の変化量を Δn_i , 反応 j の正反応による変化量を $f(i,j)$, 逆反応による変化量を $r(i,j)$ とすると

$$\Delta n_i = \sum_j [f(i,j) - r(i,j)] \quad [\text{EQ. 6}]$$

に対する反応 j の寄与を

$$C_{ij} = [f(i,j) - r(i,j)] / \sum_j [f(i,j) - r(i,j)]_{abs} \quad [\text{EQ. 7}]$$

と定義し、 C_{ij} の値が反応開始から終結までの各時間帯で常に小さいものは反応スキームから除外する事とした。

この Contribution check には厳密な値が必要ではなく、むしろ、大略の相対値が必要なので上式 [EQ. 7] の分母には各反応についての $[f(i,j) - r(i,j)]$ の和ではなく、絶対値の和をとる事とし、分母が各反応で相互に相殺した結果としてゼロに近ずき $C(i,j)$ の値が不必要に大きくならないようにした。

具体的には計算機シミュレーションを行なう場合、反応開始より終結までの間、各成分の濃度を刻々に打出す一方で、200×60 ステップ(時間のステップ中は反応の経過と共に切換えられる) 毎に $C(i,j)$ の値を表示させ $C(ij)$ を

** C_2H_4 については高圧限界式が未知であり、fall off 式は算出していない。

10%以上…ランク2, 0.5~10%…ランク1, 0.5%以下…ランク0
と格付けし, 全期間を通じてランク0のものを除外した。なお, この判定基準は適宜設定
できる。

計 算 結 果

1. 高温域での各分子種の挙動

図3はメタン+窒素, アセチレン+窒素をそれぞれ出発物質とした時の, 2500 K における生成物の時間変化で, 縦軸は ppm 単位, 横軸は μsec 単位で, いずれも対数目盛である。この図から

○アセチレンを出発物質とするとほぼ $30 \mu\text{s}$ で HCN 生成以外の反応は完了していること

○メタンより出発しても, 水素が大量に生成している事以外はアセチレンより出発した場合と大部分の時間帯で, ほぼ同様な各種分子種の生成が見られる。
ことが指摘できる。

2. 冷却期での反応の進行

単一パルス型, magic hole 型の衝撃波管を反応器として用いた場合, 立上りより約 1 msec の間は一定温度の高温が持続されるが(この持続時間を τ で表わす), 衝撃波管の低圧室末端(試料の加熱される領域)はこのあと他端からの反射冷却波によって $5 \times 10^5 \text{ K/sec}$ の速度で冷却される。この冷却速度が早いために, 活性化エネルギーの大きい反応に対しては, 瞬時に冷却され反応は“凍結”されるという仮定と置換し, 反応終了後, 試料を取出して化学分析し, 反応の進行度を知るという手順が許されるが, 一般には冷却期でも反応が引続いて進行していると考えer必要がある。この冷却期での進行状況を計算機シミュレーションしたものが図4で, $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2$ 系で 2500 K, 2800 A の高温に 1 msec 保持された後, 上記冷却速度で 3.6 msec まで冷却した場合の各種生成物の挙動が示されている。(縦軸はモル分率)

図4の結果からは

○我々が主たる対象として来た HCN は凍結されるとして取扱っても差支えない。

○ C_4H_2 は高温では $\text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H} \rightarrow \text{C}_6$ その他 \rightarrow 「すゝ」への反応が加速され, C_4H_2 の分解量が大きい。冷却期では分解速度が落ち, C_4H_2 が蓄積される。

事等が指摘される。それゆえ, C_4H_2 の反応速度を論ずる場合には, 本文で扱ったような高温を適用するべきではないと言える。

3. 実験結果との比較

図5は実験結果と計算機シミュレーションとを対応させたものであり, 縦軸に HCN 生成量を ppm 単位で示してある。メタン-窒素の系では実験値のばらつきも少く, 計算結果と図上では比較的よく一致しているが, 詳細に点検して見ると, 実験値はことに低温側で

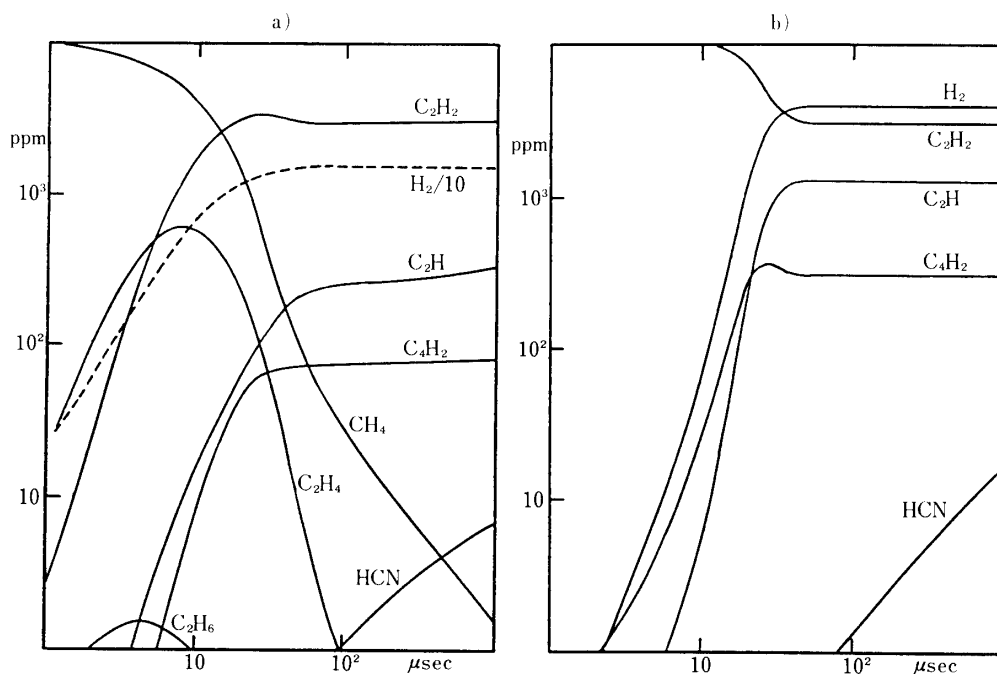


図 3 高温での各分子種の消長

a) $\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 1.89\%$, 2500 K

b) $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2.5\%$, 2500 K

HCN の生成量の少ない場合にばらつきが目立ち

活性化エネルギー 実測 92 ± 6 kcal/モル, 計算 104 Kcal/モル

の差を生じている。反応次数は実測, 計算ともに窒素に関して 1 次である。

これに対してアセチレン-窒素の系では, 実験値のばらつきも大きい傾向としては

○同温度ではメタン系よりは HCN 生成量が多い。

○窒素濃度を倍増した場合も HCN 生成量は増大しているが次数を論ずる程の精度はない。

○活性化エネルギーがメタン-窒素の場合より大。

と指摘できるのに対し, 計算結果はグラフ上からは実測値をほぼ包含してはいるものの

●同温度ではメタン-窒素系よりも HCN 生成量は大きく, 実験結果と一致している。

●反応次数は計算からは窒素に関しては 1 次であるが, 実測値は 1 次に達していない。

●活性化エネルギーはメタン-窒素系とほぼ同じである

等となり, 全面的に符合している訳ではない。

この不一致の原因としては, メタンより出発した場合メタン→アセチレンへの転換に時間を要するので, アセチレンの関与する素反応速度の影響が比較的小さいが, アセチレン

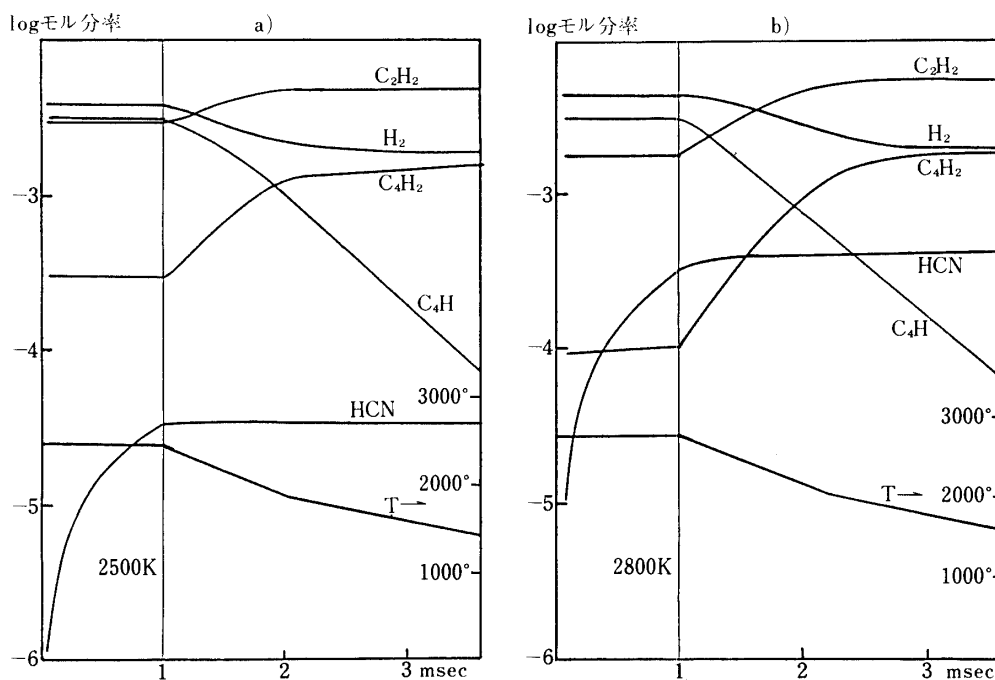


図4 冷却期間中での反応の進行

a) 2500 K

b) 2800 K

より出発すると、その影響が極めて大きいことによると見られる。すなわち比較的重要とみられる表2のランク1, 2の素反応40式中で反応速度定数の不確定と見られるもの、及び問題点として

i) 速度式の提案が1件のみであり、ここではその値をそのまま採用せざるを得なかったものに

$$k_{16} = Q7^{**}, k_{18} = Q3, k_{30} = C33, k_{31} = C32, k_{43} = D27, k_{44} = C25$$

$$k_{47} = D33, k_{51} = Q2, k_{52} = Q5, k_{53} = Q8$$

があり、 k_{50} は仮定値である。このうち本文ではC₂H₂のシンクとして扱ったC₄-炭化水素の関与するもの(Q-シリーズ)が多く、C₂H₂自体の関与する反応 k_{31} , k_{43} , k_{47} も含まれている。

ii) 速度式の提案数が2~3件程度で信頼性の懸念されるものとして

$$k_{14} = Q_1, k_{15} = Q6, k_{17} = Q4, k_{28} = D24, k_{23} = C27, k_{45} = M42$$

* Q7等は速度定数を集成したResearch Note [13]の反応式番号である。

があり、数件の提議があるが、分散が激しく、本文では一応中央値を採用しているが、その不確定性は大きいと見られるものに

$$k_{12}=D12, k_{13}=D20, k_{19}=D25, k_{21}=M25, k_{34}=D6, k_{38}=D17$$

があげられる。これらのうち、 C_2H_2 の関与するものは、 $k_{14}, k_{15}, k_{17}, k_{28}, k_{12}, k_{13}, k_{19}$ と多数ある。

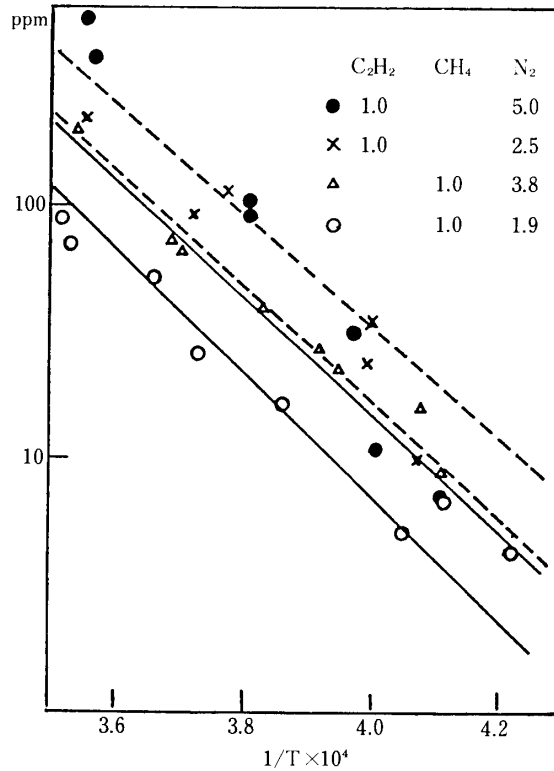
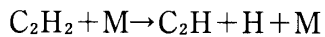


図5 実験結果との比較

iii) k_{25} は全くの仮定であり、文献値は見当らない。又本文では



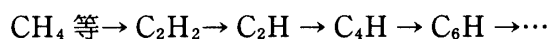
D26

の速度定数が他の $C_2H_2 \rightarrow C_2H$ プロセス k_{19}, k_{28}, k_{47} の速度定数より数桁小さいので、スキームから意図的に除いたが、 k_{19}, k_{28}, k_{47} に関与する中間体の濃度の低い事を考慮すると、*D26* を無視した事が正当であったか否か再検討を要する。

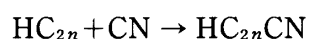
等があげられる。

不確定の速度定数の数が少ない場合には、本実験の結果と合うようにその速度定数を変化させて、逆にその素反応の速度定数を確定する事もできるが(本文では k_{25} をその対象に始め予定していた)、このように多数の不確定要素がある場合には、上のような取扱いは任意性に富み過ぎ説得性は薄いと考えられる。従ってアセチレンの反応に対しては、今後更にもその関与する素反応の速度定数に関する知見を集めて、再検討する必要がある。

なお、本研究の過程で、星間物質として発見されている HC_{2n}CN の生因として、炭化水素の分解過程が



であること、窒素分子を出発物質とした場合でも CN 等が数 ppm 程度生成していることから



の反応の可能性、従って還元性雰囲気からの H-C-N 型化合物の生成ルートの存在に気付いたが、活性化エネルギーが大きいこと、反応が少なくとも窒素に関しては 1 次であること等から見て、熱反応が H-C-N 型化合物の主要生成ルートであるかは速断できないが、高温環境が仮定できるような場合、衝撃波が発生していると仮説できる場合には、有力なルートとなり得よう。

表 A-1 熱力学定数の計算に用いた分子定数

分子種	H _f (298k)	参考文献	分子形 (慣性能率積)	対称数	Qelec	Vo
C ₂ H ₆	-20.24[A-1]	Chao[A-1]	対称コマ(18.708)	6 × 3	1	2960 cal
						2954, 1388, 995, 2896, 1379, 2969(2), 1468(2), 1190(2), 2985(2), 1469(2), 822(2)
C ₂ H ₅	28.8[A-2]	Purnell[A-7]	CH ₂ 平面型(12.944)	2 × 3	2	2960[A-6]
						3100(2), 2960(3), 1440(3), 1390, 1050, 990(2), 980, 485
C ₂ H ₃	68.0[A-3]		C _{2v} 対称性(2.541)	2	2	
						3060(3), 1640, 1450, 1410, 1300, 990, 910
C ₄ H ₄	75.3[A-4]	Stamm[A-8]	ペント形(655)	1	1	
						3305, 3102, 3080, 3012, 2099, 1600, 1410, 1288, 1090, 875, 615(2), 535, 219, 950, 678, 935, 309
C ₄ H ₃	102.5[A-4]		ペント形(437)	1	2	
						3305, 3102, 3080, 2099, 1600, 1410, 1090, 875, 615(2), 535, 219, 678, 935, 309
C ₄ H ₂	111.3[A-5]	Hardwick [A-9]	直線形(19.11#)	2	1	
						3329(2), 2184, 874, 2022, 625, 482(2), 628(2), 220(2)
C ₄ H	154[A-4]		直線形(19.05#)	1	2	
						3328, 2184, 874, 2018, 627, 482(2), 630, 220(2)

慣性能率積 II は 10⁻¹¹⁹ 単位, #印は直線形で I の単位は 10⁻³⁹ である
各分子の 2 行目は基準振動数(縮重度)を示す。

表 A-2 基準状態の元素よりの生成平衡定数(対数)

Tk	C ₄ H ₂	C ₄ H ₃	C ₄ H ₄	C ₄ H	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅	C ₂ H ₃
300	-76.322	-70.893	-53.943	-104.210	5.651	-25.939	-48.563
400	-55.957	-52.350	-40.554	-75.910	1.864	-20.763	-36.224
500	-43.717	-41.243	-32.566	-58.897	-0.531	-17.739	-28.879
600	-35.551	-33.854	-27.268	-47.546	-2.196	-15.771	-24.020
700	-29.717	-28.589	-23.502	-39.437	-3.426	-14.392	-20.573
800	-25.344	-24.648	-20.689	-33.357	-4.373	-13.377	-18.004
900	-21.946	-21.591	-18.511	-28.632	-5.125	-12.599	-16.017
1000	-19.230	-19.150	-16.773	-24.855	-5.736	-11.984	-14.435
1100	-17.011	-17.158	-15.356	-21.769	-6.241	-11.484	-13.147
1200	-15.163	-15.500	-14.177	-19.200	-6.665	-11.071	-12.076
1300	-13.601	-14.100	-13.181	-17.029	-7.025	-10.723	-11.174
1400	-12.265	-12.902	-12.329	-15.171	-7.335	-10.426	-10.403
1500	-11.107	-11.864	-11.591	-13.562	-7.603	-10.169	-9.736
1600	-10.096	-10.958	-10.946	-12.157	-7.838	-9.944	-9.154
1700	-9.205	-10.160	-10.377	-10.920	-8.044	-9.746	-8.641
1800	-8.413	-9.451	-9.871	-9.821	-8.227	-9.570	-8.186
1900	-7.706	-8.817	-9.419	-8.389	-8.389	-9.411	-7.780
2000	-7.070	-8.248	-9.012	-7.956	-8.535	-9.269	-7.415
2100	-6.495	-7.733	-8.644	-7.159	-8.666	-9.140	-7.085
2200	-5.974	-7.266	-8.310	-6.436	-8.785	-9.022	-6.786
2300	-5.497	-6.839	-8.004	-5.776	-8.892	-8.914	-6.512
2400	-5.062	-6.449	-7.725	-5.173	-8.990	-8.815	-6.263
2500	-4.662	-6.090	-7.467	-4.618	-9.079	-8.724	-6.033
2600	-4.292	-5.760	-7.229	-4.108	-9.161	-8.639	-5.821
2700	-3.951	-5.454	-7.009	-3.635	-9.236	-8.561	-5.625
2800	-3.635	-5.170	-6.805	-3.197	-9.306	-8.488	-5.444
2900	-3.340	-4.906	-6.614	-2.790	-9.370	-8.420	-5.276
3000	-3.065	-4.660	-6.436	-2.411	-9.429	-8.356	-5.118

参 考 文 献

- [1] Fenimore C. P., 13th Combustion Symposium, 373(1971).
[2] Tsuda M., Kuratani K., Bull. Chem. Soc. Japan, 41(1968)53.
[3] Olson D. B., Gardiner W. C., Combustion Flame, 32(1978)151.
Olson, D. B., Tanzawa T., Gardiner W. C., Int. J. Chem. Kin., 11(1979)23.
Olson, D. B., J. Phys. Chem., 81(1977)2514.
[4] Just Th., Roth P., Damm R., 16th Combustion Symposium, 961(1977).
[5] Ogura H., Bull. Chem. Soc. Japan, 51(1978)3421. 等
[6] Tabayashi K., Bauer S. H., Combustion Flame, 34(1979)63.
[7] Koike T., Gardiner W. C., J. Phys. Chem., 84(1980)2005.
[8] Gardiner W. C., et al., 15th Combustion Symposium, 857(1975).
[9] Lee W. M., Yew C. T., J. Phys. Chem., 83(1978)58.
[10] Skinner G. B., Sweet R. C., Davis S. K., J. Phys. Chem., 75(1971)1.
Skinner G. B., Ball W. E., J. Phys. Chem., 64(1960)1025.
[11] Tanzawa T., Gardiner W. C., J. Phys. Chem., 84(1980)236.
[12] Shaub W. M., Bauer S. H., Combustion Flame, 32(1978)58.
[13] 倉谷健治, ISAS Research Note, No. 320 (1986).
[14] Hartig R., Troe J. et al., 13th Combustion Symposium, 147(1971).
[15] Marshall R. M., Purnell J. H., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 764(1972).
[16] Olson D. B., Gardiner W. C., J. Phys. Chem., 81(1977)2514.
[17] Pitzer K. S., Gwinn, W. D., J. Chem. Phys., 10(1942)428.

〔付 記〕

平衡定数算出に用いた分子定数を表 A-1 に示す。 Q_{elec} は電子状態の分配関数、 V_0 は束縛回転ポテンシャルを表わす。なお振動数の縮重度 1 のものは縮重度を省いた。平衡定数は 3000 K まで算出して付表に示した。

- [A-1] Chao J., Wilhoit, Zwolinski B. J., J. Phys. Chem. Ref. Data, 2 (1973)427.
[A-2] Tsang W., Intern. J. Chem. Kin., 10 (1978)821.
[A-3] Benson S. W., "Thermochemical Kinetics", (1968) John Wiley & Sons.
[A-4] Cowperthwaite W., J. Chem. Phys., 36(1962)1723.
[A-5] Rossini F. D., API Proj. 44.
[A-6] Golden D. M., et al., Intern. J. Chem. Kin., 8(1976)381 では $V_0=2000$ cal である。
[A-7] Purnell J. H., Quinn C. P., J. Chem. Soc., 4049(1964).
[A-8] Stamm R. F., J. Chem. Phys., 16(1948)104.
[A-9] Hardwick J. L., J. Mol. Spectroscopy, 76(1979)492.