メタンの接触酸化による ホルムアルデヒド合成に関する研究 (IV)

—酸化窒素存在下における—
ホルムアルデヒドの気相接触分解—

—昭和 37 年 11 月 26 日 受理—

東洋高压工業株式会社 大塚 英二
渡辺 博夫

緒 言

メタンの接触酸化によるホルムアルデヒド合成反応において、逐次酸化によってメタンからホルムアルデヒド、一酸化炭素、炭酸ガスの順に反応が進むと考えた場合、ホルムアルデヒドの収率を向上させるために、中間生成ホルムアルデヒドの酸化分解による損失をできるだけ小さくする最適反応条件の解明が必要であり、ホルムアルデヒドの気相分解実験を行った。

前報の結果ではホルムアルデヒド生成のための触媒としては硝酸、過酸化窒素が優れ、酸化窒素はこれにつくことがわかったが、実際工業的企模で実施する場合はアンモニアの酸化により合成した酸化窒素を使用する方法が最も便利であり、また次報の酸化窒素触媒によるメタンからのホルムアルデヒド合成実験結果と比較考察するために酸化窒素存在下のホルムアルデヒド分解実験を行った。

従来ホルムアルデヒドの酸化分解反応に関しては遊離基を仮定してその反応機構の説明がなされている。

¹⁾²⁾ 本実験には酸素の他に酸化窒素が共存して触媒として作用しているために反応機構の定量的な解析が非常に困難であるが、実験結果全般から明らかなことは、酸化窒素触媒の存在下においてメタンが酸化されないような温和な反応条件(次報)であつてもホルムアルデヒドならば容易に酸化されて消失する事実である。したがってメタンの不完全酸化によって生成したホルムアルデヒドの分解を防ぐことは困難であると判断される。

I. 実験方法

メタン、酸素からのホルムアルデヒド生成反応と比較するために、ホルムアルデヒド分解反応についての実験を行った。実験装置は Fig. 1 に示す。窒素、酸素はそれぞれボンベ充てんの高純度のものを使用し、窒素はアルカリ性ピロガロール液をととして微量の酸

Fig. 1 Apparatus for CH_2O decomposition

素を除去した。ホルムアルデヒドガスをうるには60°Cの恒温槽の蒸発びん中の37%ホルムアルデヒド水溶液(パラホルムアルデヒドを溶解して調製)に、窒素、酸素をととしてホルムアルデヒド蒸気を飽和させ、その量は予熱部入口でガスを採取して分析により求めた。恒温槽以後の配管は電熱線により加熱保温してホルムアルデヒドが凝縮しないようにした。酸化窒素ガスは亜硝酸ソーダ、硫酸鉄、硫酸により発生させアルカリ液で洗浄し、予熱部の前で窒素、酸素、ホルムアルデヒド混合ガスに添加した。予熱部の予熱温度は各実験毎にホルムアルデヒド分解の起らないことをたしかめた。250~300°Cでは分解しない。反応部は4等分して約30cm毎に電熱線により加熱して各部分の温度が均一になるように調節した。予熱部の長さ1,000mm, 反応部の長さ1,440mmである。分析法は亜硫酸ソーダ法を用いた³⁾。

ホルムアルデヒド分解率%

$$= \frac{\text{入口, 出口ガス中ホルムアルデヒド濃度差}}{\text{入口ガス中ホルムアルデヒド濃度}} \times 100$$

II. 実験結果

1. 酸化窒素の効果

窒素, 酸素, ホルムアルデヒド, 水蒸気の混合ガスに酸化窒素を加えた場合と加えない場合のホルムアルデヒドの分解率を比較した。その実験結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Effect of NO in CH_2O decomposition

あきらかに酸化窒素はホルムアルデヒドの分解反応を促進する作用がある。たとえば反応温度 600°C において酸化窒素を加えない場合は分解率は 13% にすぎないが、予熱部前のコックから酸化窒素を 1% 添加すると出口ガス中のホルムアルデヒドはただちに微量となつてしまう。原料ガス中に酸素を含まない場合の酸化窒素添加の効果は測定値が分散し正確な傾向を知ることができなかった。ホルムアルデヒド分解に対する酸化窒素の効果は酸素と共存することによって顕著となる。

2. 酸素濃度, 反応時間と分解率

つぎの表のように原料ガス中の酸素濃度を変えた場合のホルムアルデヒド分解率を測定した。その結果を Fig. 3, 4, 5 に示す。

		Fig. 3	Fig. 4,5	Fig. 4,5	Fig. 4,5
原料組成ガス	N_2	81.5	78.8	77.9	75.7
	O_2	0.0	2.7	3.6	5.8
	CH_2O	2.0	2.0	2.0	2.0
	NO	1.0	1.0	1.0	1.0
	H_2O	15.5	15.5	15.5	15.5

Fig. 3 CH_2O decomposition vs contact time. ($\text{O}_2=0\%$) Fig. 4 CH_2O decomposition vs contact time ($\text{O}_2=2.7\sim5.8\%$) Fig. 5 CH_2O decomposition vs contact time (Induction period)

酸素濃度が高く、反応時間が長い程ホルムアルデヒド分解率は大きくなる。また反応温度に対する分解率の変化が急激である。原料ガス中酸素 5.8%，反応温度 550°C，分解率 97.3% の場合の反応生成ガス中には分解ホルムアルデヒド量に等しい量の一酸化炭素が存在し、水素は存在しなかった。ホルムアルデヒドの分解によつて生成した水素は共存酸素によつて酸化され水となつたものである。

反応温 500°C 度以上の場合 Fig. 4, 5 にあきらかなように反応開始までの誘導期間は短時間であるために測定値にあらわれてこないが、450°C, 400°C になるとそれぞれ 0.2~0.5sec, 1.0sec の誘導期間がみとめられた。

3. ホルムアルデヒド濃度の影響

ホルムアルデヒド分解反応速度に対するホルムアルデヒド濃度の影響をあきらかにするためにホルムアルデヒド初濃度を変えてその分解率を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。ホルムアルデヒド濃度 0.9~3.2% の範囲では濃度が高くなる程分解率はわずか高くなる。

Feed gas composition%			
	●	○	×
N ₂	81.8	75.7	69.7
O ₂	6.3	5.8	5.6
CH ₂ O	0.9	2.0	3.2
NO	1.0	1.0	1.0
H ₂ O	10.0	15.5	20.5
Contact time, sec.	0.66	0.62	0.54

Fig. 6 CH₂O decomposition vs reaction temp. for varying CH₂O concentration in feed gas.

III. 考 察

1. 熱分解反応速度

原料ガス中に酸素を含まない場合のホルムアルデヒドの熱分解反応速度の次数および速度定数を求めた。この反応においてはホルムアルデヒド濃度が低く、反応前後のガス容積変化は無視してよいので定容積反応とみなし、また線速度が大きいのでガスの逆混合はないものと考えてよい。半減期法によつて反応次数を求める。Fig. 3 の結果はつぎのとおりである。

反応温度	ホルムアルデヒド初濃度	半 減 期
800°C	(1) 2.0%	0.12sec
"	(2) 1.0%	0.24 "
700°C	(1) 2.0%	0.38 "
"	(2) 1.4%	0.51 "

今ホルムアルデヒド初濃度を C_F^0 ，半減期を τ ，反応次数を n とすれば次式の関係がある。

添字 1, 2 はそれぞれ (1), および (2) のデータを表す。

$$n = 1 - \frac{\log \tau_1 - \log \tau_2}{\log C_F^0 - \log C_F^2}$$

この式に上記の数値を代入して 800°C の $n=2.0$ ，700°C の $n=1.83$ を得た。

つぎに反応速度式の積分形から、反応次数に対応するつぎのそれぞれの式の値が反応時間に対して直線となる場合がその反応の次数となる。その結果を Fig. 7 に示す。

反応次数 n

0	$C_F^0 - x$	(1)
1	$\ln (C_F^0 - x)$	(2)
2	$1/(C_F^0 - x)$	(3)
3	$1/(C_F^0 - x)^2$	(4)

ここで x は反応消失ホルムアルデヒド濃度であり、したがつて $(C_F^0 - x)$ は未反応残存在ホルムアルデヒドを表す。

$n=2$ の場合のみが直線となり、反応次数はホルムアルデヒド濃度について 2 次である。

つぎに微分法によつて反応次数を求めた。Fig. 3 の曲線の傾斜から分解反応速度 r mol/l·sec をうる。対数図で示すと Fig. 8 となりその傾斜は 2 となりしたがつて反応次数は 2 次である。速度定数 l/mol·sec は 800°C で 1.20×10^4 ，700°C で 0.31×10^4 ，600°C で 0.11×10^4 となつた。またこの値から Arrhenius 式により活性化エネルギー 21.6kcal/mol をえた。

2. 酸化分解反応速度

原料ガスに酸素を含む場合のホルムアルデヒド消失速度がホルムアルデヒド濃度について 1 次となるかど

Fig. 7 Values of integral rate equations

Fig. 8 Rate of CH_2O decomposition vs CH_2O concentration

うかを検討した。消失速度 $r = k_1 C_F$ とし Fig. 4 の結果から内挿, 外挿によつて原料ガス中酸素濃度 2.5%, 3.0%, 4.0%, 5.0%, 6.0% の場合の k_1 を求めその平均値を Fig. 9 に示す。

たとえば Fig. 4 から反応温度 550°C において, 反応時間 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08 sec をパラメーターとして CH_2O 分解率対原料中酸素濃度線図をえがき, その図から反応温度 550°C において, 酸素濃度 3.0, 4.0, 5.0, 6.0% をパラメーターとして CH_2O 分解率対反応時間線図をえがくことができる。かくしてえられた図によつて反応温度 550°C, 酸素 4% の場合の各反応時間のホルムアルデヒド濃度を 1 次反応速度の積分式に代入して k_1 を求めると

反応時間 sec	C_F (mol/l)	k_1 (sec ⁻¹)
0	0.000892	—
0.02	0.000730	9.9
0.04	0.000580	10.8
0.06	0.000463	10.9
0.08	0.000392	10.3

平均 10.4

Fig. 9 Reaction rate constant (1st. order)

反応時間の経過による速度定数の変化は原料酸素濃度の低い場合に大きく, たとえば酸素 3% の場合は Fig. 9 の平均値に対して $\pm 20\%$ であり, 酸素 6% の場合は $\pm 10\%$ 以下である。すなわち酸素濃度の高

い場合は反応による酸素濃度変化がすくないからである。

つぎに上記 k_1 と原料酸素濃度との関係からホルムアルデヒド消失速度 $r=k_2(C_F)(C_{O_2})$ として酸素濃度の次表を求めると、500°C では $n=1.6$, 550°C では $n=1.3$, 600°C では $n=0.78$ となる。メタン、酸素からのホルムアルデヒド生成およびその分解消失反応を逐次反応と考え、その第 2 段階の分解消失反応と本実験の分解消失反応とを比較するために近似的に酸素濃度の次数 $n=1$ として消失速度 $r=k_2(C_F)(C_{O_2})$ とする。

$C_{O_2}^0$; 酸素初濃度 mol/l

C_F ; 分解消失ホルムアルデヒド濃度 mol/l

C_F^0 ; ホルムアルデヒド初濃度 mol/l

θ ; 反応時間 sec

k_2 ; 反応速度定数 l/mol·sec

とすると反応生成ガス中に水素は存在しないから、

$$\frac{dC_F}{d\theta} = k_2 \left(C_{O_2}^0 - \frac{1}{2} C_F \right) (C_F^0 - C_F)$$

積分して

$$k_2 \theta = \frac{1}{C_{O_2}^0 - \frac{1}{2} C_F^0} \ln \frac{C_F^0 (2 C_{O_2}^0 - C_F)}{2 C_{O_2}^0 (C_F^0 - C_F)}$$

上式に原料ガス中酸素濃度 2.5%, 3.0%, 4.0% 5.0%, 6.0% の場合の θ , $C_{O_2}^0$, C_F^0 , C_F を代入して k_2 を求めた。Fig. 10 に示す。またこの図から活

Fig. 10 Reaction rate constant (2nd order)

性化エネルギー 44.6kcal/mol をえた。

つぎに原料ガス中の酸素濃度一定、ホルムアルデヒド初濃度の異なる場合のホルムアルデヒド分解率の Fig. 6 の結果を検討してみると、ホルムアルデヒド濃度に関して 1 次反応とみなすと、

$$-\frac{dC_F}{d\theta} = k C_F$$

積分すると

$$k\theta = \ln \frac{C_F^0}{C_F}$$

ホルムアルデヒド分解率 $f = (C_F^0 - C_F) / C_F^0$ であるから上式は $k\theta = \ln(1-f)$ となり、 f は k , θ , によって定まり、反応温度、反応時間が一定ならば f は一定となるはずである。Fig. 6 の結果ではホルムアルデヒド分解率 f は反応時間 θ が大になるとやや減少する傾向があるが、反応部の温度分布は $\pm 3^\circ\text{C}$ であり、また Fig. 5 の酸素 2.7~5.8% の 500°C における分解率線にみられるように分解率として 10% 程度の誤差は考えられるので、Fig. 6 の結果ではホルムアルデヒド分解率はほぼ一定とみなしうるからしたがってホルムアルデヒド分解反応速度は酸素濃度一定の場合はホルムアルデヒド濃度に関して 1 次であることが示された。

結 論

窒素気流中、酸化窒素存在下のホルムアルデヒドの熱分解反応はホルムアルデヒド濃度に関して 2 次反応であり、酸素共存の場合の酸化分解反応速度にくらべて非常に遅くその活性化エネルギーは 21.6kcal/mol である。窒素気流中、酸素および酸化窒素存在下のホルムアルデヒドの酸化分解反応は誘導期間を有する連鎖反応の特質を示すが、500 ~ 600°C 以上の反応温度ではこの誘導期間がきわめて短かく、ホルムアルデヒド、酸素の濃度に関してそれぞれ 1 次の反応次数を有するものとして速度論的取扱いが近似的に可能となり、その活性化エネルギーは 44kcal/mol であった。

文 献

- 1) Milton, D. Scheer, "Fifth Symposium (International) on Combustion". p. 435, Reinhold Publish. Corp. New York, (1954)
- 2) D. W. E. Axford, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London) 518 (1948)
- 3) 大塚, 渡辺, 燃協誌, 42, 693 (1963)

Studies on Formaldehyde Formation by the Catalytic Oxidation of Methane (IV)

—The Gas Phase Catalytic Decomposition of Formaldehyde in the Presence of Nitric Oxide—

By Eiji Ōtsuka & Hiroo Wataabe
(Tōyō Kōatsu Industrie Inc.)

SYNOPSIS:—The experiments were carried out on the homogeneous gas phase catalytic decomposition of formaldehyde in the presence of nitric oxide catalyst in order to compare it with the formation of formaldehyde from methane under the same condition.

We have found that the decomposition reaction of formaldehyde in the presence of nitric oxide on nitrogen stream is a second-order reaction referred to the formaldehyde concentration and its activation energy is calculated as 21.6kcal/mol and the reaction velocity is very slower than the decomposition one in an oxidizing atmosphere which is discussed below.

The decomposition reaction of formaldehyde in the presence of nitric oxide and oxygen on nitrogen stream is according to our study the chain reaction with some induction period and the period are so short above 500°C that the reaction can be approximately formulated as second order reaction which comprises the product of first-order term of formaldehyde and oxygen concentration respectively and its activation energy is 44.0kcal/mol.

ニ ュ ー ス

工場ダストの新処理装置

英国のタローランパート社が新建築の工場や近代工場に新しいダスト処理装置を設備し、注目されている。新装置は「Dalamatia」といい、ある特殊の地域で空気を浄化するため、圧縮空気による清浄方法とパッド型のろ過装置とを組み合わせたものである多数のパッドは細胞型につくられそのパッドのおおのほかに、圧縮空気を逆流させて自動的に空気を清浄化しようとするもので、この細胞型のパッドは60平方フィートの大型のものもあり、小型のものは運搬自由で、Unimaster Uma といい、シュートからマンホールにダストを捨てる場合に生ずる空気の不浄物を防ぐために用いられる。高さは約4フィート以下となっている。

Fertilizer & Feeding Stuffs J. 58, 508 ('63)