



Title	炭化水素の低温酸化反応(第1報)：器壁の影響に就いて
Author(s)	金子, 義久
Citation	觸媒, 1, 34-38
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22378
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P34-38.pdf



炭化水素の低温酸化反応(第1報)⁽¹⁾

器壁の影響に就いて

金子 義久

要 旨

炭化水素の低温酸化反応が、気筒内燃焼の模型となり得るか否かを検討するために、適当なる豫備操作を施した反応器中に、 $n-C_6H_{14}$ と O_2 との混合気體をして再現的に爆發反應を起さしめ、この爆發反應に對する器壁の効果を検討した。

序 言

気筒内燃焼の機構を明かにせんとしてなされた炭化水素燃焼の研究は枚擧に遑ないほど多い。ところが多くは低温低壓の反應機構を、気筒内の高温高壓に於ける反應機構と同様なものとして實驗操作の容易な低温低壓の實驗結果から、高温高壓の燃焼機構に結論を導かうとしてゐるやうである。

然しながら、気筒内の高温高壓に於ける反應機構と、低温低壓に於けるものが同じであるとは限らない。反應速度の理論によれば、高温になるほど均一に於ける反應が盛んになり、気筒内に於ける如く、約 $2000^{\circ}C$ の高温に於いては、界面に起る不均一系反應は到底主要な役割を演ずることば出来ない。高温になるほど均一系反應が、界面に於ける不均一系反應に代つて、主要な役割を演ずるやうになるといふ理論的結論は、從來知られた気筒内反應以外の反應の諸實驗事實によつても裏書される。殊に気筒内反應に於ける如く、温度が不均一であつて、器壁が比較的低温に保たれ、内部のみが高温に保たるる場合には、均一系反應が主役を演じてゐるといふことは

(1) 觸媒研究所報告第5號

(2) W. A. Bone, G. W. Andrew: J. Chem. Soc. 87 (1905) 1232

,, 89 (1905) 660

W. A. Bone; Proc. Roy. Soc. A (1932) 137, 243

J. S. Lewis: J. Chem. Soc. (1927) 1555

,, (1929) 759

,, (1930) 58

M. Brunner & E. K. Rideal; J. Chem. Soc. (1928) 1162, 2824

R. W. Norrish: Proc. Roy. Soc. A 150 (1935) 36

秋田環:『燃協誌』13 (昭9) 277

(3) 堀内, 石川, 金子: 昭和17年10月4日學振第13小委員會講演

(4) H. S. Taylor [J. Phys. Chem. 28 (1924) 984] は HI の熱分解を研究し、温度上昇と共に氣相均一系反應が、不均一系反應に比べて勝つてゐることを見出した。

炭化水素の低温酸化反応

益々確かになる。さうすると、手近な低温低圧の実験によつて不均一系反応を掴み、その結果より得らるる結論を、気筒内の均一系反応に押し付けるといふ危険が十分にあり得る。従つて低温低圧の実験結果より、気筒内反応に正しく結論を下し得るためには、低温低圧の実験自身再検討されなければならない。著者はこの考へに基いて、低温低圧に於ける炭化水素の燃焼反応をより詳細に実験し、この反応に於いて器壁が如何なる役割を演ずるかを調べた。

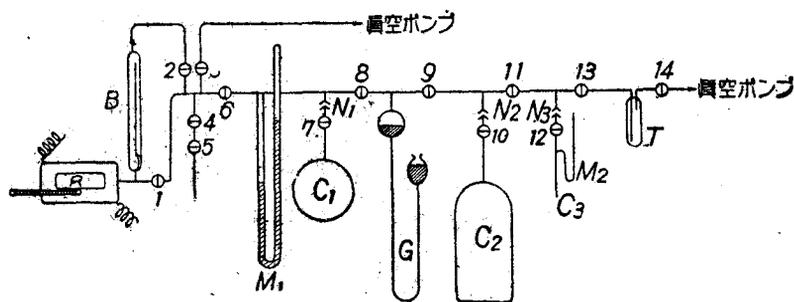
1. 試 料

カルバウム製 $n-C_6H_{14}$ と市販ポンベの O_2 を以つて、容量比 3.5:96.5 の混合氣體を作つて実験試料とした。

2. 実験装置及び操作

実験装置を第13圖に示す。

R は直径 3cm 長さ 15cm, 容量約 100 c.c. のテレックス製反應管は、 C_1 容量約 4l のガス溜めで、 C_2 は容量約 10l のガス溜である。 C_1 と C_2 の中には極微量の水分を除くために固型 KOH



第 13 圖 実験装置略圖

を入れて置く。 B はブルドン壓力計、 G はガスピペット、 M_1 、 M_2 はそれぞれ水銀壓力計を示す。 C_3 は容量 25 c.c. の容器であつて、 M_2 と共に混合氣體の組成決定に用ひらるる装置である。 N_1 、 N_2 、 N_3 はそれぞれ標準擦合はせであり、ガス溜を容器に取附けたり、又は取外したりするために用ひらるる。 T は混合氣體分析に用ひらるるトラップであり、1 から 14 までの數字を附したのは各々括栓を示す

試料とする混合氣體は次の如くして作つた。先づ $n-C_6H_{14}$ を標準擦合はせを有する小容器に採り、その小容器を C_1 の代りに標準擦合はせを以つて、真空装置の N_1 に接合し、 $n-C_6H_{14}$ を液體空気を以つて凍らした後、真空に引いて溶解氣體を除き、これを暖めてガス溜 C_2 に約 3cm 水銀壓に達するまで蒸發してやり 次に同じく C_2 の中へ O_2 を約 1 氣壓入れて、括栓 10 を閉じた後、 C_2 を真空装置から取り外し、内部の氣體がよく混和するやうに C_2 を振つて、内部の固型 KOH を振り動かし、それを再び標準擦合はせ N_2 を以つて真空装置に取り付け、1 晝夜放置し

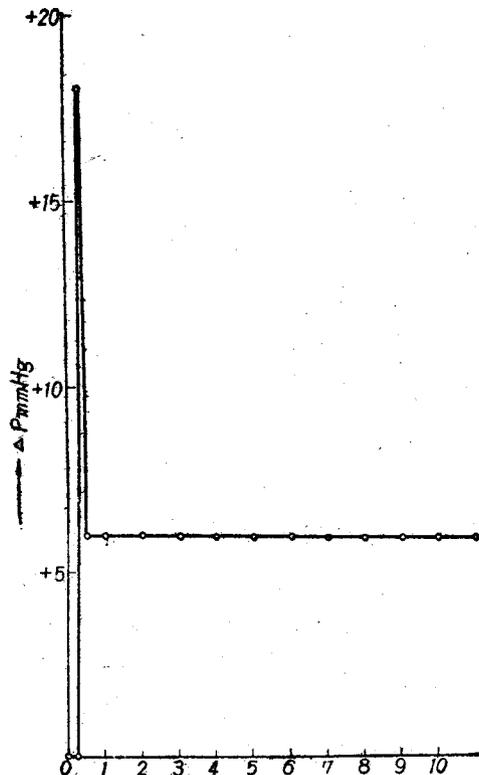
た後使用した。

かくして得られた混合氣體を次の如くして分析した。ガス溜 C_2 から容器 C_3 へ約 10cm 水銀壓の混合氣體を取出し、次に混合氣體を液體空氣で冷やしたトラップ T を通じて、眞空ポンプにて引去つてトラップに $n-C_6H_{14}$ を残し、これを暖めて再び C_3 に蒸溜し込み、括栓 12 を閉ちてこれを C_3 中に蒸發せしめ、壓力計 M_2 によつて測られた壓を $n-C_6H_{14}$ の分壓とした。その分壓を前に測られた混合氣體の全壓より差引き、その差を O_2 の分壓とした。

分析の結果、 $n-C_6H_{14}$ 3.5% 以上なるときは適當量の O_2 を加へ、以下なるときは混合氣體を改めて作り直し、 $n-C_6H_{14}$ がちやうど 3.5% なる混合氣體を作つてこれを試料とした。

この試料の燃焼反應の實驗は次の如くして行つた。反應器は後に述べるやうに、空にしたり、これにガラス綿を入れたり、或ひは器壁に括栓用滑劑を塗つたりして置いて、同じく後に述べる如き適當な豫備操を施して實驗した。

先づ反應器を電氣爐に入れて $281^\circ \pm 0.5^\circ C$ に熱して置き、豫めガスビベット G を用ひて、 C_2 から適當量だけ C_3 に移して置いた試料の混合氣體を、括栓 6 を開いて一時に反應器 R 及びブルドン壓力計 B に 33.7 ± 0.2 cm 水銀壓だけ入れ、直ちに括栓 1 を閉ち、目盛り入りの望遠鏡で



第 14 圖 反應器が空の時
初壓 = 33.7 cm Hg
溫度 = 281°C

ブルドン壓力計の針先を覗んで反應器内の刻々の壓を測つた。即ち目盛りの上に結ばれた針の先の像が、十分緩徐に動く場合にはブルドン壓力計の外壓を調節して、針先が零點にあるやうにし、 M_1 で測つたその時の外壓を反應器内の壓として、針先の動きがこのやうにして追跡出来ないほど急激に動く場合には、ブルドン壓力計の外壓と針先の零點からの振れを測つて置き、後で同じ外壓の下に同じ振れを作る知れた壓の空氣を反應器に入れ、その壓をその時の反應器内の壓とした。

3. 實驗結果並びに考察

最初反應器に何も入れないで實驗を行つた場合、特別な豫備操作を施さなかつたときには、その結果は甚しく不規則であつて再現性がなかつたが、豫め反應器を $500^\circ C$ にして一氣壓の空氣を入れて焼き、次に 24 時間同じく $500^\circ C$ に保ちつつ、 10^{-4} m. m. 水銀壓に排氣することによ

炭化水素の低温酸化反応

つで初めて何回でも再現出来る結果を得た。

その結果を第14圖に示す。圖に於いて縦軸は各時刻に於ける反應器内の壓と初壓との差、即ち壓の増加を mm 水銀壓で表し、横軸は反應器に混合氣體を入れてから經過せる時間を分で表す。圖に示す如く 12~8 秒後壓は爆發的に増加し、直ちに減少して一定壓に落ち着く。

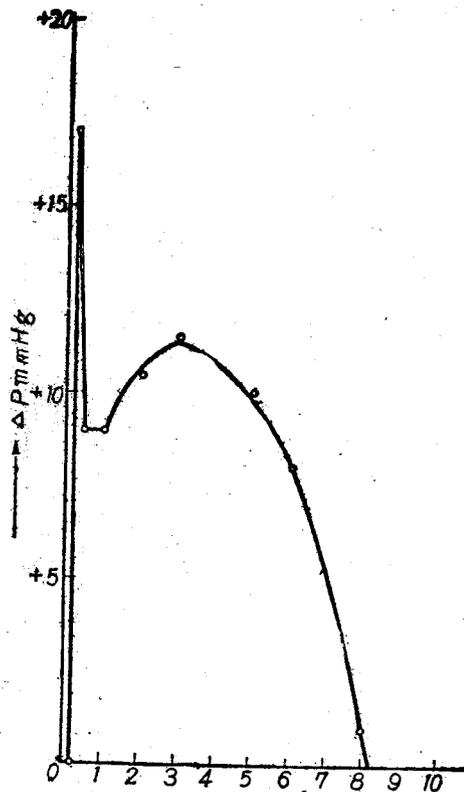
次に反應器と同じくテレックス製のガラス綿を反應器に入れて置き、反應器に空氣を入れて 500°C で 2 時間焼き、引續き 24 時間 10⁻⁶ m.m. 水銀壓に排氣し續けて後、同様に實驗したところ、45 分間待つても壓力の變化は認められなかつた。但しテレックス製ガラス綿は、反應器の表面積の 24 倍の表面積を有する約 4 gr. のものであつて、その表面積は、顯微鏡で各纖維の平均半徑を測つて定められたものである。そのガラス綿の占むる各容積は、反應器の容積の 2% にしかならないから、この現象は反應器容積の減少には歸せられない。

一方若しガラスの器壁に吸着せられた負觸媒の所爲とするならば、反應器が空の時、反應器の内壁に吸着せられた負觸媒が、24 時間引くことによつて出て行つたとしても、表面積が 20 數倍になつた場合には、それだけの表面の持つてゐる負觸媒が、十充出て行かないこともあり得る。

そこで、今度は空氣を入れて 24 時間 500°C で焼いた後、500°C にしたまま 96 時間引き、次には同様に焼いた後、192 時間排氣して實驗したが、何れの場合にも試料導入後 50 分以内に壓の變化は見られなかつた。従つて、器壁の持つて來た負觸媒の所爲ではなさうである。

さうであるとするれば、器壁そのものがこの反應を停止するのでなければならぬ。それならば、反應を止め得ない反應器の器壁は、ガラス綿の表面ほど重要な役割をしてゐないことになる。このことは、反應器の器壁が面積小なることと、反應器の内部から遠いことによつて、十分あり得べきことである。

反應器の器壁が、反應に如何なる程度の役割をしてゐるかを調べるため、括栓用滑劑を器壁に塗つてその性質を變へて實驗を行ひ、第 15 圖に示す結果を得た。即ち括栓用滑劑を C₆H₆ に溶かし、これを以つて器壁を一面に濡らした後眞空に引き、空氣を入れて焼いた



第 15 圖 グリースの影響

初壓 = 33.8 cm Hg

溫度 = 281°C

り加熱しながら真空に引いたりする豫備操作を一切行はずに實驗を行つた結果、第15圖に示す如く滑劑を塗らずに上述の豫備操作を行つた場合と全く同様に、試料導入後12~3秒にして爆發的反應の起るのが認められた。ただ異なるところは、滑劑を塗らない場合には爆發的反應後、壓が全く恒定になるのに反し、塗つた場合には一旦壓が恒定となり、爆發的反應の分後から増加し、4分後ぐらゐから急激に壓が減少し出すことである。このことが滑劑自身の酸化による二次的變化なることは、反應終結後、器壁の滑劑が茶褐色になつてゐたことによつて支持される。従つて滑劑を塗つた器壁と塗らないものとは、爆發的反應に對し全く同様に振る舞ふとしてよささうである。

このことは、反應器の器壁が内部の反應に對し、實際的に何等の役割をもしない時に必ず起るべきことである。さうだといつて、この結果から逆で、器壁が實際的に何等の役割をもしないと結論することは全く正確ではない。

然しながらこの實驗結果にも拘らず、器壁が重要な役割をとするならば、すべての不均一系素反應がガラスと滑劑との表面で全く同じに起るか、或ひは滑劑を附けることによつて、例へば連鎖反應の開始數が増しただけ、連鎖が餘計切れるといふやうに、反應に對する促進と防害とがちやうど對蹠してゐるとしなければならぬ。このやうなことは起りさうにもないから、この反應器の器壁が實際的に何等の役割をもしてゐないといふことは、かなり確からしい。それならばこの反應器による實驗と氣筒内の燃焼とは、反應が何れも氣相内部に起り、器壁は何等重要な役割をしてゐないといふ點で共通であつて、前者の結果から後者の反應機構を結論し得ることは十分に見込みのあることになる。

4. 概 括

直徑 3cm, 長さ 15 cm のテレックス容器に、33.7 cm 水銀壓容量比 3.5; 96.5 の $n-C_6H_{14} - O_2$ 混合物を入れて、これを $281^\circ C$ に熱し、瞬間的な壓の變化を追跡し得るやうに裝置して實驗した結果、爆發反應の起ることを見出し、その反應に就いて次の結論を得た。

- (1) 反應は氣相中で進行し、テレックス器壁によつて妨害される。
- (2) ここに使つた大きさの容器の器壁による(1)妨害は殆ど問題にならない。
- (3) この現象は反應が同様に氣相中に起り、器壁が重要な役割をしてゐないことが、理論的に推測せらるる氣筒内反應と共通點を有し、従つてこの實驗によつて、氣筒内反應の機構に結論を下し得る見込みがある。

終りに本研究の發表をお許し下された研究部長嘉納吉彦氏、並びに終始御懇篤なる御指導を賜つた堀内教授に深謝する。

(三菱石油川崎製油所研究部)
(北海道帝國大學觸媒研究所)