



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭化水素の低温酸化反応(第2報) : 均一系負觸媒に就いて
Author(s)	金子, 義久
Citation	觸媒, 1, 39-45
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22379
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P39-45.pdf



炭化水素の低温酸化反応 (第2報)⁽¹⁾

均一系負觸媒に就いて

金子 義 久

要 旨

3.5% $n-C_6H_{14}$ + 96.5% O_2 なる混合氣體が、 $281^\circ C$ 、33.7 cm 水銀壓に於いて再現的に起す爆發反應が、内燃機氣筒内の爆發反應の模型となり得るか否かを検討するために、内燃機の耐爆劑として知らるるエチル液、並びに NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 及び H_2O を混合氣體を、2% 以下を加へてその爆發反應に及ぼす効果を觀察した。

序 言

第1報に述べたやうに、著者は容量百分率 3.5% の $n-C_6H_{14}$ と 96.5% の O_2 との混合物を $281^\circ C$ 33.7 cm 水銀壓にする時爆發反應の起ること、並びにこの爆發反應が高温高壓で起る氣筒内反應と同様に、殆ど器壁の影響を受けないことを見出し、このことより、この低温低壓の反應と氣筒内反應とは、本質的に同様であり得ることを結論した。

若しさうだとすれば、氣筒内反應のよい耐爆劑たるは $Pb(C_2H_5)_2$ は、低温低壓に於けるこの反應のよい負觸媒となつてよい筈であるし、又この反應のよい負觸媒は、氣筒内反應のよい耐爆劑となり得る筈である。従つて、氣筒内反應の耐爆劑を低温低壓の反應に持つて來て、上記の豫想を確めることが出来るし、又一方この豫想を認めた上で觀測し易い低温低壓の實驗によつて、氣筒内反應のよい耐爆劑を深し、且つ耐爆劑が動く様子を手近に觀測することが出来る。

この考へに基き、 $Pb(C_2H_5)_2$ 、 $C_2H_5OC_2H_5$ の熱分解⁽²⁾を上めることが知られてゐる NO 、 N_2O が混合氣體中の酸素と反應して出来る筈の NO_2 、混合氣體の燃燒產物と覺しき CO 、 CO_2 及び H_2O の各少量を、 $n-C_6H_{14}$ と O_2 との混合氣體に加へて前報同様の實驗を行ひ、添加物の効果を觀測した結果に就て報告する。

1. 試 料

燃燒實驗用混合氣體； 容量百分率のそれぞれ 3.5% 及び 96.5% の $n-C_6H_{14}$ と、 O_2 との混合氣體を第1報に述べたのと同様に調製して用ひた。

$Pb(C_2H_5)_2$ 、市販のエチル液を適當量採り、第1報に述べた方法により溶存氣體を除いて用ひ

(1) 觸媒研究所報告第6號

(2) Hinshelwood; Proc. Roy. Soc. London A 118 (1927) 84

た. NO ; 75g, $\text{KNO}_2 + 38\text{g}$, $\text{KI} + 225 \text{ c. c. } \text{H}_2\text{O}$ の溶液に 50% H_2SO_4 を滴下し, 発生する氣體をソーダ石灰 conc.- H_2SO_4 及び 50% KOH 溶液に通した後, 液體空気を以つて數回分溜して使用した

NO_2 ; conc. HNO_3 と As_2O_3 とより得らるる氣體を, NO の時と同様に精製して用ひた.

CO_2 ; 小島製「化學用最純」の KHCO_3 を dil.- H_2SO_4 で分解し, 出來た氣體を CuSO_4 溶液, KHCO_3 溶液及びそれぞれ -20°C と -40°C に冷やしたトラップを, 次々に通した後に, これを液體様空気で冷やしたトラップで捕へ, 十分排氣してから蒸發せしめて使用した.

CO ; 小島製化學用蟻酸を conc.- H_2SO_4 で分解して生成する氣體を, 5% KOH 溶液 conc.- H_2SO_4 , ピロガロール溶液及び -100°C に冷やしたトラップを順次通過せしめ, 最後に固型 KOH の上を通して精製して用ひた.

H_2O ; 普通の蒸溜水の溶存氣體を除いて用ひた.

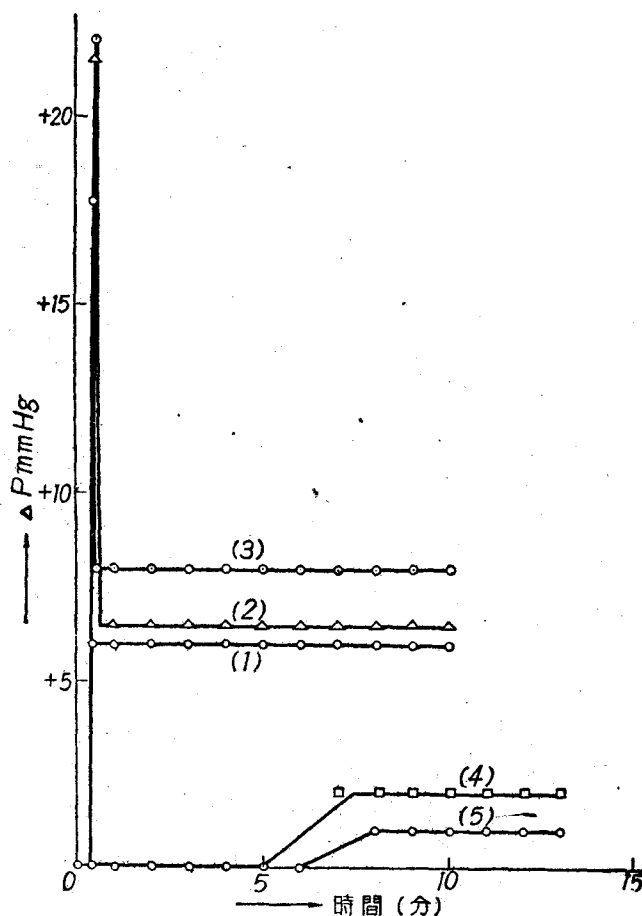
2. 實驗裝置及び操作

第1報の裝置を用ひ, 第1報に於けると同様に反應器に空氣を入れて, 豫めこれを 500°C にて燃焼し, 次に同じ温度に保つて24時間真空に引いた後, 反應器を反應温度 $281^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保ち, これに混合氣體及び添加物を, 初壓が同報同様 $33.7 \pm 0.2 \text{ cm}$ 水銀柱になるやうに適當に入れて, 壓の時間的變化を觀測した前報に述べた如く「反應器に上記豫備操作を施すことにより, 添加物を入れない時の反應が全く再現的になつたのである.

3. 實驗結果

(1) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の效果

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ を加へた時の壓の時間的變化を, それを加へない時のものと比較して



第 16 圖

炭化水素の低温酸化反応

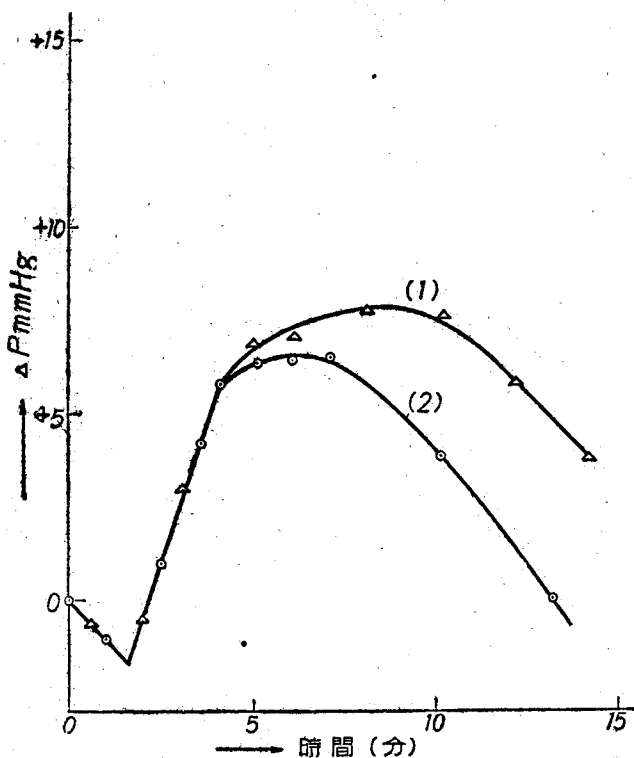
第16圖に示す。

縦軸は或時刻に於ける壓と初壓との差を mm 水銀壓にて、又横軸は混合氣體を反應器に入れた時刻から測つた時間を分で示す。圖に於いて曲線(1)は $Pb(C_2H_5)_4$ を入れない時、(2)と(3)は容量百分率 0.5% 及び 1.3% の $Pb(C_2H_5)_4$ を含む混合氣體を、豫め常溫で作つて置いて、これを反應器に入れた時のものを、又(4)と(5)はそれぞれ混合氣體の 0.6% : 0.9% に當る $Pb(C_2H_5)_4$ を、豫め反應溫度に保たれた反應器に入れ、10分後に混合氣體を入れた時の得らるるものを示す。曲線(1)は添加物を入れてない第1報の結果と全く一致す。

圖に示す如く曲線(1)、(2)、(3)は殆ど一致し、(4)、(5)は突起がなく、この場合には(1)、(2)、(3)の場合に起る爆發反應が、著しく抑制されてゐることを示してゐる。即ち $Pb(C_2H_5)_4$ は、反應溫度になつて暫く経過しないと爆發反應を抑制しない。

(2) NO の效果

混合氣體に NO を添加せる場合の結果を第17圖に示す。曲線(1)及び(2)は、それぞれ 1.7%



第 17 圖

及び 2.6% (以後% はすべて容量百分率を示すものとする) の NO を添加せる場合に得らるる壓の時間的變化を示す。

圖に示すやうに、NO を添加した時の壓は最初一分半ぐらゐ徐々に減少し、次に昇り始め、極大を経て再び減少する。壓一時間曲線の形は NO を加へない時と全く異なり、何も添加しない時に起る爆發反應は全く認められない。

(3) NO₂ の效果

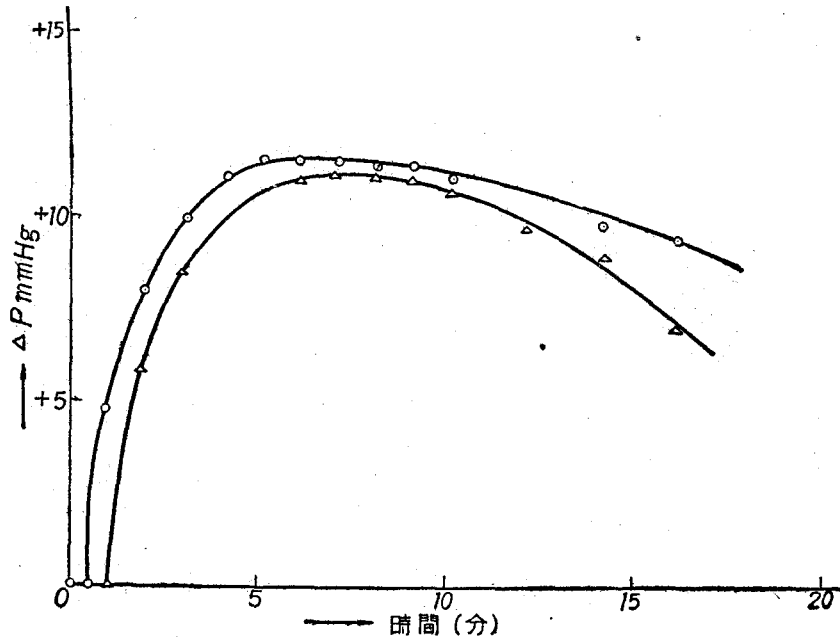
第18圖の曲線(1)及び(2)は、それぞれ 1.3% 及び 2.0% の NO₂ を添加せる混合氣體の壓一時間曲線を示す。曲線

の形が添加物のない時と全く異なるのは NO の場合と同様であるが、NO の場合にあつたやうな最初の壓の減少は全く見られない。

(4) CO₂, CO 及び H₂O の效果

2% の CO₂, 2.1% CO の又は 2% H₂O を混合氣體に加へてそれぞれ實驗した結果、壓一時間

曲線は何も入れない時と殆ど同じであつて、何等の効果も認められなかつた。



第 18 圖

4. 實驗結果の考察

先づ $Pb(C_2H_5)_4$ の効果に就て論ずる。

$Pb(C_2H_5)_4$ 初めから混合氣體に添加して置くと効果がなく、初めから反應器に入れて反應溫度に保つて置くと効果があるといふのは、確かに初めから混合氣體に添加して置いても効果のある氣筒内反應に於ける結果と異なることである。然しながら $Pb(C_2H_5)_4$ の熱分解は、著者の實驗溫度に於いては甚だ遅い。Leermakers⁽³⁾ が實測から得た實驗式 $k^1 = 1.2 \times 10^{12} e^{-\frac{369}{RT}}$ によつて計算すれば、著者の實驗の溫度に於いては、混合氣體を導入してから爆發が起るまでの十數秒間には、入れた $Pb(C_2H_5)_4$ の數% が分解するに過ぎない。

しかるに、一方高温高压の氣筒内反應に於いては、分解速度は同式により甚しく速くなる。従つて $Pb(C_2H_5)_4$ の分解生成物が效くとすれば、兩反應の機構が同様なものであるとして、以上の結果は十分説明される。

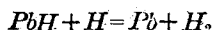
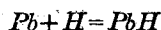
$Pb(C_2H_5)_4$ の分解生成物が爆發を止めるとすることは、原子狀水素を連鎖連絡員とする連鎖反應⁽⁴⁾によつて爆發が起るとする機構によつて、 $Pb(C_2H_5)_4$ の効果及び硫黄化合物の加鉛効果の妨害作用を説明するにも都合がよい。⁽⁵⁾

(3) Leermakers: J. Amer. Chem. Soc. 55 (1933) 4508

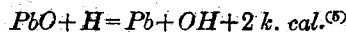
(4) 堀内, 石川: 理研講演會; 昭和16年6月

(5) 堀内, 石川, 金子: 昭和17年10月4日 學振第13小委員會講演

鉛と原子状水素との反応



は、後の報告に理論的計算によつて示さるる如く、甚だ小さい活性化エネルギーを持つて来て活潑に進行し、従つて連鎖連絡員が除かるる一方、 Pb は何回でも再生されて同様に働き得る。又 Pb が混合氣體中の O_2 と結合して生ずべき PbO は、正の反應熱を有し、従つて容易に進行し得る次の素反應



によつて Pb を再生するが、硫黄と、結合して出来る PbS は、同様の素反應の反應熱が負であ



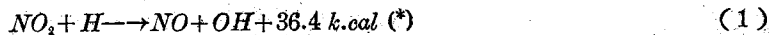
り、従つて起り難いために Pb を再生せずそのままになつてしまひ得るからである。

以上によつて、著者の低温低壓で於ける反應と氣筒内反應とが、同一機構によつて起るといふ豫想は更に確からしくなる。

Pidgeon & Egerton の實驗結果⁽⁶⁾によれば、25% $n-C_3H_{12}$ + 75% O_2 の混合氣體を $265^\circ C$. 40cm 水銀壓にして緩徐な反應を觀察し、0% $Ib(C_2H_5)_4$ だけを豫め7分間反應溫度にして置いた時には反應を促進し、 O_2 と一所に同時間反應溫度にして置いた時にのみ抑制効果のあることを報告してゐる。この結果は著者のと對立するやうであるが、これ等の著者の觀察したのは爆發反應ではなくて、緩徐な反應であり、且つ反應器に著者の場合の如き豫備操作を施してなく、實測結果も再現性なきものであるから、著者の實驗結果と比較することは出来ない。

次に、 NO を添加した時に最初壓が減少するのは、反應が未だ始まらない中に、 NO が混合氣體中の O_2 と結合して NO_2 になるためであらう。 NO の代りに NO_2 を添加したとき、最初壓の減少が起らないことはこの考へを支持する。

これだけの實驗結果によつては、 NO_2 だけが效くのか或ひは NO も NO_2 も兩方とも效くのかは論斷されないが、 NO_2 が次の反應によつて連鎖連絡員たる H を捕へるものとすれば、その効果は説明し得る。



(6) L. M. Pidgeon & A. C. Egerton : J. Chem. Soc. (1932) 676

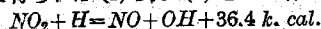
(*) この反應の反應熱は次の如くして求めた。

$$NO_2 = NO + \frac{1}{2} O_2 - 13.6 k. cal. \quad (1)$$

$$H + \frac{1}{2} O_2 = OH + 50 k. cal. \quad (2)$$

但し (1) の反應熱は、この反應の平衡恒数の實測値 [Landolt-Börnstein ; Phys. Chem. Tabellen Hw. 1418] の溫度變化より算出し、(2) の反應熱は、原子生成熱が各結合に就いて加成的なものとして計算せられた各結合の加成恒数 [Landolt-Börnstein ; Phys. Chem. Tabellen Erg. III. C. 2867] より算出せられた値である。

かくして得られた (1) 及び (2) を加へ合はせることによつて



が求められた。



(2)

即ち(1)は上に示す如く、發熱反應であつて PbO と H との素反應の如く活潑に起り得る。又(2)はよく知らるる如く相當の速度を以つて進み、且つ(1)及び(2)によつて NO_2 は絶えず再生せられて循環するからである。何れにしても NO 又は NO_2 、或ひは兩方共氣筒内反應に對して有力な耐爆劑として働くべきことは $Pb(C_2H_5)_4$ の效果より得られた結論によつても十分確からしいことである。若しさうであれば、 $Pb(C_2H_5)_4$ と異り、熱分解してから效き出すのではなくて初めから效くものであるから、狀況によつては $Pb(C_2H_5)_4$ より更に有力な耐爆劑となり得るであらう。

最後に著者の實驗によれば、 CO 、 CO_2 及び H_2O に就いては何等の效果も認められなかつた。しかるに、從來 CO_2 、 H_2 ⁽⁷⁾ 等は低温酸化反應の誘道期間を短くするものとして知られてゐる。この結果も著者の得た結果と矛盾するやうであるが、從來の實驗に於いては、著者の場合より著しく多量の添加物が用ひられてゐるから、この結果のと全く異なる實驗狀況の下に得られたものとしなければならない。従つて又著者の實驗結果と比較することは出来ない。

著者の用ひた添加物 CO 、 CO_2 、又は H_2O は何れも反應生成物の一つである。⁽⁸⁾ 一方添加物のない場合の爆發前後の壓の差より推算すれば、大部分の炭化水素は燃えずに残つてゐることになる。従つてこの場合に認められる爆發反應は、炭化水素及び酸素の小部分を消費しただけで止つてしまふのでなければならない。しかも第1報に述べたやうに器壁が反應に何等の主要な役割をしないならば、爆發的反應は氣相中の燃燒產物によつて止められるのでなければならない。従つてこれ等の燃燒產物が爆發を止めないならば、止めるものは他の燃燒產物か或ひは微量の不純物であることになる。その究明は今後の研究に俟たなければならない。

5. 概 括

3.5% $n-C_8H_{18}$ + 96.5% O_2 の混合氣體は、 $281^\circ C$ 、33.7 cm 水銀壓に於いて爆發反應を起す。この混合氣體に2%以下の $Pb(C_2H_5)_4$ 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 又は H_2O を添加し、爆發反應に對するこれ等添加物の效果を觀測した。 $Pb(C_2H_5)_4$ は豫めこれを單獨に反應器に入れ、反應溫度に暫く放置した時爆發を全く止め、これを常溫に於いて、混合氣體に混和してから混合氣體を反應器で入れた時には效果は認められない。 NO 、 NO_2 は爆發を止めるが、 CO 、 CO_2 及び H_2O は全く效果がない。この結果より、著者は低温低壓に於ける反應は氣筒内反應と同一機構のものなるべきこと、 $Pb(C_2H_5)_4$ の效果はこれが熱分解して、生成せる金屬鉛が爆發を起す分歧連鎖反應の連絡員たる H を、再結合せしむるにあること、及び CO 、 C_2 又は H_2O 以外の反應生成物が、爆發を抑制すべきことを結論した。

(7) Aiyazov, Neumann & Chamowa; Act. Phys. Chim. 9 (1938) 767

(8) 第3報

炭化水素の低温酸化反応

終りに本研究の発表をお許し下された研究部長嘉納吉彦氏、並びに始終懇篤な御指導を賜はつた堀内教授に深謝する。

(三菱石油川崎製油研究部)
(北海道帝國大學觸媒研究所)