



Title	炭化水素の低温酸化反応(第3報) : 反応生成物の分析(其の1)
Author(s)	金子, 義久
Citation	觸媒, 1, 46-51
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22380
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P46-51.pdf



酸化水素の低温酸化反応 (第3報)¹⁾

反応生成物の分析 (其の1)

金子 義久

要 旨

3.5% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ +96.5% O_2 なる混合気体が、281°C、33.7 cm 水銀壓に於て再現的に起す爆発反応の反応生成物を分析定量し、其の結果に適合する反応機構を提出した。

1. 序 言

著者は炭化水素の低温酸化反応の実験を、気筒内反応の模型実験にすることが出来るか否かを調べるために、この反応を研究し、容量百分率 3.5% の $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ と 96.5% O_2 とよりなる混合気体を、281°C \pm 0.5°C 33.7 \pm 0.2 cm 水銀壓に保つとき爆発的な反応が起ることを見出した。この爆発反応が填充物なき容器内で起るとき、器壁の影響を受けないこと、及び $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ によつて抑制せらるることは気筒内反応と同様であつて、これ等の結果に關する限り、低温実験を気筒内反応の模型実験としても差支へない事實は、既に第1・2報に述べた通りである。

さうだとすれば、兩反応は同じ機構によつて進み、その同じ機構は爆発反応の経過ばかりでなく、反応生成物の種類及び割合をも説明し得なくてはならない。

一方の爆発反応は、反応器内の $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ の 15% を消費したのみで止つてしまふ²⁾、しかるに反応生成物として當然豫想せらるる CO 、 CO_2 及び H_2O は、この爆発反応を止めることはない。しかも上述の如く、爆発反応に對し器壁の影響を受けないならば、反応生成物として CO 、 CO_2 、 H_2O 以外の耐爆剤が作られるのでなければならない。

従つて、反応生成物を以上の事情が要求するやうに、分析することが望ましくなつた。しかも著者が爆発反応の機構として豫想してゐるものは、中性水素原子を連鎖連絡員とする分岐連鎖反応である。この機構は反応生成物中の炭化水素及びその酸化物の炭素数を或程度豫想する。それ故、反応生成物の種類のみならず、その炭素数を定めることが望ましい。従來炭化水素の燃焼産物の分析例は實に多いが、著者の知る限りに於いては炭化水素及び、その酸化物の炭素数を定めた例はない。著者は次に述べる方法によつて反応生成物の定性及び定量分析を行い、その中の炭化水素及びその酸化物の炭素数を定めた。

(1) 觸媒研究所報告第7號

(2) 後述分析結果

炭化水素の低温酸化反応

分析試料は上述第1報終了後の混合氣體であつて、多量(43.2 c. c. N. T. P.)の O_2 中に少量(1.57 c. c. N. T. P.)の $n-C_5H_{14}$ の反應生成物を含むものである。この試料を先づ液體空氣によつて捕へられるものと、しからざるものとに分け、捕へられないものを CO 、 H_2 及び CH_4 の混合物であるとして、その各成分を分析した。次に液體空氣に捕へられるものを少量の水と接觸せしめ、それに吸収せられるものと、しからざるものとに分け、吸収せられないものを更に固型 KOH に觸れしめ、吸収せられるものを CO_2 、しからざるものを炭化水素として、その種類、從つて炭素數を定めてこれを定量した。次に水に吸収せられるものの水溶液中にあるべき炭化水素の酸化物を、白金黒 P_1P_1 及び H_2 によつて還元して、炭化水素の混合物の各成分の種類決定並びに定量を行ひ、それぞれの炭化水素を水溶液中の酸化物の基本型とし、又それぞれのモル數を反應生成物中の各酸化物のモル數とした。更に別の試料より同様に作られた水溶液に就いて、酸、アルデヒド及び過酸化物に對する定性分析を行ひ、アルデヒド及び過酸化物が存在することを確めた。

水溶液から還元によつて作られた各炭化水素をそれぞれ各酸化物の基本型とし、そのモル數を反應生成物中にあつた酸化物のモル數とするには、酸化物がすべて水に吸収せられること、還元操作によつて炭素結合が變らないこと、並びに還元が完全であることを前提としてゐる。知られてゐる酸化物の水に對する溶解度は、何れも甚しく大きいから第1の前提は差支へ無さうである第2の前提に就いては、 $i-C_5H_7OH$ 及び $CH_3-CO-CH_3$ が白金觸媒による還元により、クラッキング等起して炭素結合を變へることなく、炭化水素になつて行くことは小泉氏⁽³⁾の實驗によつて知られてゐるが、更にこれ等の前提を確むるために豫備實驗を行つた。その豫備實驗即ち上記の各分析操作並びにその結果に就いて、以下順次述べてその結果を綜合し、最後にその綜合結果により、これに満足すべき機構を提出し、最後にこの機構より推論せらるる未經験事實を述べ、併せて反應生成物中にあるべき上記耐爆劑に就いて論ずる。

2. 豫備實驗

炭化水素物が上記還元操作によつて、残りなく炭素結合の同じ炭化水素に變ることを確むるために、 $i-C_5H_7OH$ 及び C_2H_5COH の各既知量に、この操作を施し得られた炭化水素の種類及びモル數を決定する豫備實驗を次の如くして行つた。使用した裝置は第1圖に示すものの1部分である。

先づ $i-C_5H_7OH$ に就いて行つた豫備實驗を述べる。第1圖〔I〕に示す容量25 c. c.の容器 V_1 を真空に引いた後、これに小島製化學用量純 $i-C_5H_7OH$ を約2m. m.水銀壓まで入れ、水銀壓力計 M_1 によつて壓を読み、その値と豫め水を入れて測つて置いた V_1 の容積とによつて試

(3) M. Koizumi; Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 37 (1940) 414.

料を定量する。この場合水銀壓力計の径は 2mm であるから、水銀面の上下による容器の實容積の變化は無視される。次に還元操作に用ふべき可碎栓を有する容量約 30 c. c. の容器 II の中に、再蒸溜水 c. c 及び P_2O_5 0.1 gr. を入れ、豫めこれを真空に引いて上部 S_1 を封じ切つて置き、その可碎栓の一つを、一端に標準擦合はせを有する管の他端に熔接し、その標準擦合はせを e に接合し、可碎栓の外側の空間を真空にする。次に容器 II 中の水を液體空氣で冷やし、可碎栓に接合した管に、豫め入れて置いた鐵棒を磁石で動かして可碎栓を開き、諸活性を適當に操作して、 V_1 から $i-C_3H_7OH$ を蒸溜し込み、 C_1 に蓄へて置いた H_2 を 10cm 水銀壓まで入れて S を焼き切る。ここに用ひられた H_2 は電解によつて生成し、 Na_2CO_3 で脱水利、次に $300^\circ C$ に熱した Pd -石綿の上に通して O_2 を除き、最後に P_2O_5 の上に通じて脱水精製せるものである。わくして真空装置を離れた密封容器を $100^\circ C$ にて 4 時間熱した後、前同様に標準擦合はせによつて e に繼ぎ、反應器中の水を液體空氣で冷やして於いて可碎栓を開き、先づ H_2 を引き去る。次に液體空氣をはづして [II] の内容物を徐々に温め、水がなるべくついて行かないやうに注意して、還元生成物を蒸溜してトラップ T_1 に導く。 T_1 には還元生成物を脱水するために P_2O_5 を入れて置く。そして 1 時間放置した後、 T_1 の内容物を蒸溜して再び V_1 に戻し、これを常温に放置して蒸發せしめて壓を測つた。その壓は元の $i-C_3H_7OH$ のと同じであつて、モル數の増減なきことを知つた。更に容器を $-140^\circ C$ より $-100^\circ C$ までの種々な温度に保つて、中の還元生成物の蒸氣壓曲線を測定したところ、これは C_3H_8 のものと全く一致することを知り、この結果により還元生成物を C_3H_8 とした。更にそのモル數が元の $i-C_3H_7OH$ のと等しきことより、この炭化水素酸化物は残りなく、炭素結合等しき炭化水素になると結論した。

C_3H_8COH を用ひた豫備實驗の結果からも同様の結論が得られた。

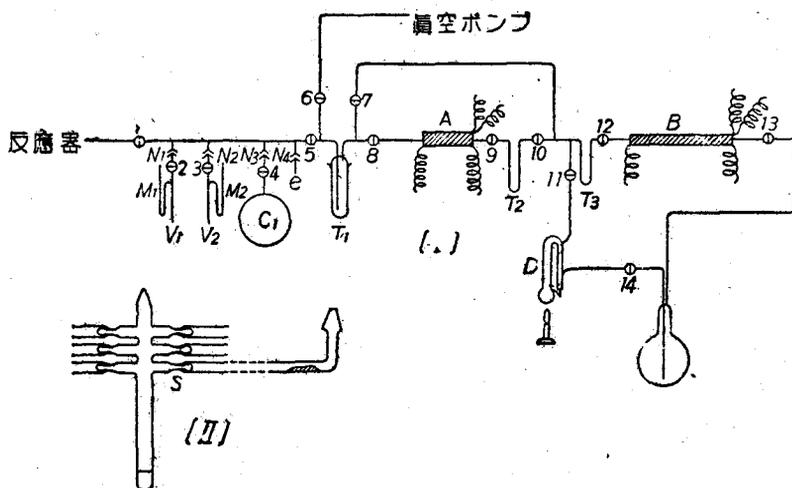
3. 分析操作並びに結果

液體空氣並びに水による分析試料の分離を次の如くして行つた。先づ反應器にある分析試料を第 1 圖 (1) の分析装置の括栓 1・5・8・9・10・11・14・13 を開き、6・7・12 を閉ぢ、液體空氣で冷やしたトラップ $T \cdot T_2$ 及び中に白金網を容れ電氣爐で $300^\circ C$ に熱してある内徑 5mm × 長さ 30 cm のテレックス管 A を通じ、擴散ポンプ D を働かせて極めて徐々に約 1 時間半を費して、豫め真空に引いてある容量約 4l の容器 C. 及びこれに連なる B に汲み込む。B は 1 部還元せられた CuO を容るる徑 3 cm × 長さ 50 cm の石英管で、電氣爐により $800^\circ C$ に熱してある。この操作により、反應器中の試料は 1 部還元せられた $800^\circ C$ の CuO により、その大部分を占むる O_2 を失ひ、反應器中の試料は、反應器に連なる水銀壓力計によつて壓を認められる程度に、C. に汲み込まれた。

かくして試料を液體空氣の温度で凝縮する部分 K と、しない部分 F とに分け、 T_1 中にある K を更に次の如くして、水に溶ける部分 K_1 と、溶けない部分 K_2 とに各々を定量した。即ち先

炭化水素の低温酸化反応

づ K を液體空氣によつて T_1 より V_1 に蒸溜し込み、豫備實驗の場合と同様にして壓を讀んで定量した。次に更に豫備實驗の場合と同様にして、再蒸溜水と P_2O_5 とを入れ、眞空に封じ切つてある第19圖の容器〔II〕を同様に、標準擦合はせによつて e に接合して、適當に排氣して置いて可碎栓を開き、 V_1 中の K をその中に蒸溜し込む。次いで分析装置に連なる可碎栓を焼き切り、分析装置から離れた容器〔II〕を温めて水を溶かし、水に溶けるものがよく溶け込むやうにこれを十分に振盪した後、他の可碎栓によつて前と同様に、再び分析装置に接合して排氣の後、可碎



第 19 圖 分析装置略圖

栓を開いて爆發部分を、これに水がなるべくついて來ないやうに注意して T_1 に蒸溜し込む。次に〔II〕に 10 cm 水銀壓の水素を入れ、その可碎栓を封じ切つた。かくして T_1 に蒸溜し込まれた部分を V_1 に導入して、K 同様に定量してこれを K_1 とし、K のモル數と K_1 のモル數との差を K_2 とした。各部分 F_1 K_1 及び K_2 の處理操作及び結果に就いて、以下それぞれの名を標題とする各項に述べる。

〔F〕 液體空氣で凝結しない部分：

この部分は前に述べたやうに、 O_2 の外に CO 、 H_2 及び CH_4 を含むとせる部分である。この部分は $300^\circ C$ に熱せられた A の白金網の上を徐々に通して、容器 C_2 に吸ひ込まれたものであるから、 CO と H_2 とは完全に燃えて CO_2 と H_2O となつて、液體空氣で冷やしたトラップに T_1 に凝結し、 CH_4 のみが A をそのまま過して C_2 に入つたものとする事が出来る。⁽⁴⁾

T_2 に入つたものは次の如く分析定量した。即ちこの部分を先づ液體空氣で V_1 に導き、常温にて爆發せしめ、壓を測つて全體のモル數を定量した。次にこれを少量の P_2O_5 を入れてある T_2 に導いて爆發せしめ、十分脱水した後、再び V_1 に戻して定量し得られたモル數を CO_2 、従つて H_2 のモル數とし、初めに測つた全體のモル數の差を H_2O 、従つて H_2 のモル數とした。

(4) Ott; Helv. Chim. Acta: 7 (1924) 886

次に括栓 7・10・11・12・13 及び 14 を適當に廻して、 C_2 吸ひ込まれた部分を擴散ポンプ D によつて、B 中の $800^\circ C$ に熱した CuO の上を通つて循環せしめ、約 1 時間の後トラップ T_3 を液體空氣に浸けて括栓 11 を閉ぢ、7 を開いて念のため T_3 を眞空に引いた後、凝結した部分を CO_2 及び H_2O の混合物として、これを土と同様にして定量し、 H_2O のモル數の半分と、誤差範囲内で一致する CO_2 のモル數を以つて CH_4 のモル數とした。

〔K₁〕 水に溶ける部分

〔II〕に封じ込まれた K_1 を、豫備實驗に於けると全く同様に 4 時間 $100^\circ C$ に加熱した後、再び標準擦合はせによつて e に接合し、〔II〕の下部を液體空氣で冷やしながらか可碎栓を開き、出て來たものを CH_4 とし、これを〔F〕に於けると同様にして定量した。

次に液體空氣の溫度で、e に接合された還元容器〔II〕に残つた部分を T_1 に蒸溜し込み、温めて十分脱水してからこれを V_2 に導き、第 4 報に述べる方法によつて各成分に分離し、各成分の蒸氣壓曲線を測定した。その何れもが炭化水素であるとすれば、この部分は C_3H_8 約 0.3 c. c. N. T. P. 及び $n-C_6H_{14}$ 約 0.3 c. c. N. T. P. よりなることになる。しかるに、プロパンの蒸氣壓曲線は CO_2 に似てゐる。然し CO_2 であるとすれば、この CO_2 は K_1 と K_2 とを分ける操作に於いて、容器〔II〕の中の 1 c. c. の水に相當量溶け込んでゐて、しかも還元操作によつて、變化せずに残つてゐたのでなければならない。 CO_2 のオストワルド溶解度は常溫に於いて 0.8266⁽⁵⁾ であるから、水の中に相當量残る心配は先づないが、尙このことを確むるために、この部分を V_2 に蒸溜し込み、その中に容れた固型 KOH に觸れさせた後、再び V_1 に戻して定量したが減量は見られなかつた。従つて CO_2 はこの部分の成分ではなくして、この部分は上記組成の炭化水素化合物であるとしてよい。かくして決定せられた CH_4 、 C_3H_8 及び $n-C_6H_{14}$ のモル數の總和を、 C_2 のモル數より差引いてその残りを H_2O のモル數とした。

K_1 の定性分析は、別の實驗で作られた 2 c. c. の水に溶けた K_1 に就いて次の如くして行つた。この試料はリトマス試験紙に反應を示さない。然しシッフの試薬により、アルデヒドを「 $KI+H_2SO_4$ + 澱粉」の溶解によつて、過酸化物をそれぞれ検出することが出來た。

〔K₂〕 水に溶けない部分

この部分を先づ V_2 に導いて定量し、次にこれを固型 KOH を容る V_2 に導いて、 K_2 に於けると同様に固型 KOH に 30 分間接觸せしめ、残つてゐる部分 K_{2v} を再び V_2 に戻して定量し、 K_2 のモル數と K_{2v} のモル數との差を CO_2 とした。一方 K_{2v} の蒸氣壓曲線を容器 V_2 の中にそのまま測定せるに、結果は全く $n-C_6H_{14}$ のものと一致した。よつて K_v を $n-C_6H_{14}$ とした。

上述の方法による分析を、同一狀況で 4 回繰返して得られた結果を第 1 表に示す。表中 $F \cdot K_1$ 及び K_2 を以つて記した各列は、それ等の部分を更に分離定量せられた各成分の量を、c. c. N. T.

(5) Landolt-Börnstein; Phys. Chem. Tabellen, Erg. III, a, 687

炭化水素の低温酸化反応

P. を以つて表す。K₁ 列の C₁・C₂ 及び C₃ 等は、炭化水素酸化物を還元して得られた CH₄, C₂H₂ 及び n-C₆H₁₄ を表す。第5列の總和は各成分量を、これを作るに要する n-C₆H₁₄ の量に換算し、各回の實驗毎に加へ合はせたものを示す。第6行の平均は各成分の分量の平均を示す。但し K₁・C₆H₁₄・K₂・C₃ 及び K₂・C₂ の第3回實驗に於ける結果は、以下に述べる理由により平均より除いてある。第3回の實驗に於いて K₁ の C₆H₁₄ が少くなり、その代りに C₃ の C₂ が多くなつてゐるのは、この實驗の K₁ と C₂ とを蒸留によつて分離する操作に於いて、K₁ の引出し方が比較的不十分であつたことに歸せられる。このことを考慮に入れれば、各回の實驗結果によく一致してをり、これに就いて一般に次のことがいはれる。

第 1 表 分 析 結 果

反應物質：1.57 c. c. N. T. P. n-C₆H₁₄ + 43.2 c. c. N. T. P. C.

實 驗 番 號			1	2	3	4	平 均	
各 成 分 の 量 (c. c. N. T. P.)	F	CH ₄	0.2	0.15	0.14	0.14	0.16	
		CO	0.46	0.56	0.63	0.59	0.53	
		H ₂	0.36	0.33	0.23	0.32	0.34	
	K ₁	CO ₂	0.3	0.27	0.32	1.29	0.29	
		C ₆ H ₁₄	1.36	1.30	1.17	1.27	1.31	
	K ₂	C ₁	0.27	0.21	0.2	0.23	0.24	
		C ₂	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	
		C ₃	0.02	0.02	0.17	0.03	0.02	
		H ₂ O	0.33	0.31	0.26	0.34	0.33	
	總 和 cc. N.T.P.			1.57	1.53	1.57	1.52	1.54

1. 第1表の總和は、反應に用ひられた n-C₆H₁₄ の量と誤差範囲内で一致し、分析に捕へられなかつた炭素化合物が、この程度に於いて無い事を示してゐる。
2. C₆H₁₄ の反應する部分は、第1報・第2報に推測せる如く甚だ少量であつて、初めに使用した全量の15%に過ぎない。
3. 全體を通じ、炭素數 1・3・6 の炭化水素及びその酸化物があつて、2・4・5 のものがない。