



Title	炭化水素の低温酸化反応(第4報)：鎖状炭化水素の微量分析に就いて
Author(s)	金子, 義久
Citation	觸媒, 1, 62-66
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22382
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P62-66.pdf



炭化水素の低温酸化反応 (第4報)^(*)

鎖状炭化水素の微量分析に就いて

金子 義久

要 旨

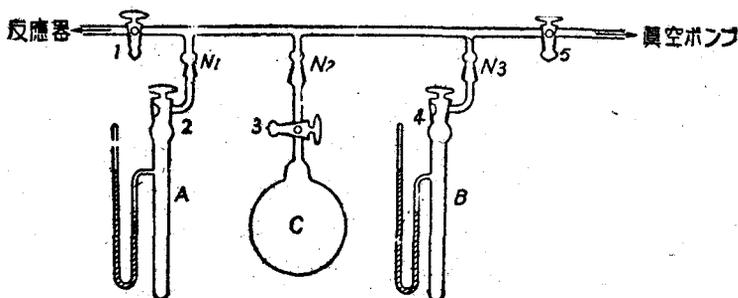
0.04 c. c. N. T. P. 程度の炭化水素混合物を各成分に分離し、その成分を確認定量する方法を考案し、これを炭化水素の低温酸化生成物の分析に應用した

1

炭化水素の低温酸化反応の研究の途中に、前報に述べたやうに微量(0.04 c. c. N. T. P.)の炭化水素を分析する必要が起つた。この試料はあまりに微量であつて、炭化水素の分析に從來用ひられるボトビルニアク法⁽¹⁾を適用することは出来ない。又 Campbell, Sebastian and Howard⁽²⁾等の方法による蒸氣壓温度曲線を分析する方法も、定性分析が出来てゐない以上直接適用し得ない。

この試料の有利な分析の方法を見出すために、試料をほぼ一定に保つた容積に蒸發せしめ、その蒸氣壓と温度との關係を調べて見た。

即ち試料を第20圖の如く、徑3mmの水銀壓力計の附いた容量25 c. c.の活栓附容器Aに、液體空氣で蒸溜し込み容器の下部直端を液體空氣で -140°C まで冷やした石油エーテルに浸し、



第20圖 分析装置略圖

石油エーテルをよく攪伴しつつ、その温度を自然に毎分 0.6°C ぐらゐづつに上昇せしめ、各温度に於ける壓を水銀壓力計によつて測つて行つた。その結果、第21圖に示す壓—温度曲線を得た。この曲線に表るる二つのS字の兩端は、何れも水平な曲線部分に運つてをり、二つのS字は同様

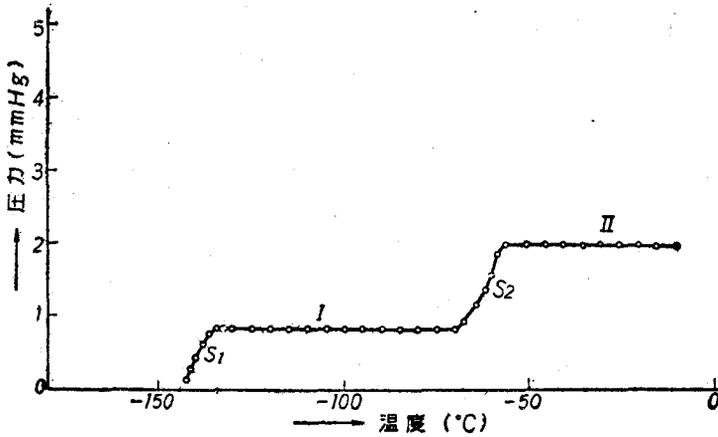
(*) 獨逸研究所報告第8號

(1) W. J. Podbielniak; Ind. Eng. Chem. (Anal.) 3 (1931) 177

(2) N. R. Campbell; Proc. Phys. 33 (1921) 287

(3) J. J. Sebastian & H. O. Howard; Ind. Eng. Chem. (Anal.) 6 (1934) 172

炭化水素の低温酸化反応



第 21 圖

な長い直線部分によつて互に距てられてゐる。氣相の或部分は寒剤中に浸されてゐるから、その部分の温度上昇によつても壓は増加する筈であるが、上記實驗に於いては、その部分は全體の氣相容積に比較して小さく ($\frac{1}{10}$ 以下) を選んでゐるから、その部分の温度上昇による壓の増加は無視される。従つて、壓—温度曲線が水平な -134°C から -70°C の範圍に於いて、凝縮相中から氣相中へ何も出來ないことになる。

故に、各成分が S 字形の部分の温度で、S 字形によつて示されるやうな勢で連續して出て來るものとすれば、水平な直線部分の各温度に於いては、その温度までに出て來るものは大部分氣相中にあり、未だ出ないものは殆どすべて凝縮相中に止つてゐるものでなければならない。

以上の結果に基き、著者は以下述べるやうに氣相の容積を適當に選び、一つの成分を氣相に、他を凝縮相に偏在せしめ、各相を別々に取出すことによつて、各成分を出來るだけ綺麗に分離し、その各々を確認定量する方法を採つた。

第 1 回の容器 A に閉ぢ込められた試料の低温で出て來る成分 I の K_I 部分が、或一定温度に於いて、氣相中に $(1-K_I)$ 部分が液相中にあるとし、同様に高温で出て來る成分 II の K_{II} 及び $(1-K_{II})$ 部分がそれぞれ氣相及び液相中にあるとする。その時の氣相及び液相の容積をそれぞれ V_g 及び V_e とすれば、成分 I 及び II のオストワルド溶解度はそれぞれ $\frac{K_I}{V_g} / \frac{1-K_I}{V_e}$ 及び $\frac{K_{II}}{V_g} / \frac{1-K_{II}}{V_e}$ である。

今活栓 2 を開いて容器 A を、豫め真空に引いてある適當な大きさの空間 C に連ね、凝縮相の上の氣相を適當な容積 V'_g に増せば、炭化水素の混合物に於いては混合法則が當てはまり、従つて、オストワルド溶解度は一定温度に於いては氣相容積の増加、従つて液相中の濃度變化によつて變らないとすることが出來るから、次の關係がある。

$$\frac{K_I}{V_g} / \frac{1-K_I}{V_e} = \frac{K'_I}{V'_g} / \frac{1-K'_I}{V'_e} \quad (1)$$

$$\frac{K_{II}}{V_g'} \left/ \frac{1-K_{II}}{V_e} \right. = \frac{K_{II}'}{V_g'} \left/ \frac{1-K_{II}'}{V_e'} \right. \quad (2)$$

但し、 K_I' 及び K_{II}' は氣相容積が V_g' になつた時、氣相中にあるそれぞれ第1及び第2成分の部分を表し、 V_e' はその時の液相容積を示す。

(1) 及び(2)式より明かであるやうに、 V_g' を大きくすれば V_e' は小さくなるから K_I' 及び K_{II}' は大きくなり、小さくすればその反対になる、 K_I' 及び K_{II}' が十分大きくなるといふことは、兩成分とも大部分氣相にあるといふことであり、十分小さいといふことは、その反対に、大部分が氣相に残るといふことであつて、何れも兩成分を氣相と液相とに綺麗に分けるといふ目的に副はない、綺麗に分けるといふことの内容を、一つの成分の氣相にある部分 K_I' と他の成分の氣相にある部分とが等しく、且つそれ等が極大であることにあるとする。

即ち

$$K_I' = 1 - K_{II}' \quad (3)$$

を極大にすることにあるとする。

さうすれば(1)・(2)及び(3)より次の關係を得る。

$$\left(\frac{V_g'}{V_g} \cdot \frac{V_e}{V_e'} \right)^2 = \frac{(1-K_I)(1-K_{II})}{K_I K_{II}} \quad (4)$$

上式より各温度に於ける V_g'/V_g の値を求め、その中の(3)式の値を極大にするものを定めればよい。そのやうな温度が成分Iが大體出切つて、IIがあまり出てゐない筈の S_I の左端附近にあるのは大體豫想されることである。先づこのやうな状況に於いて、 $1-K_I' = K_{II}'$ が極小になるやうに、氣相の大きさを變へてやつたとしても、成分Iの大部分が氣相にあり、IIの大部分が液相にあるのは同じであるから、 V_e は V_e' と殆ど變らないとすることが出来る。さうすれば、各温度に於ける K_I 及び K_{II} を知つて V_g'/V_g を定め、その値を(1)又は(2)式に入れて $1-K_I' = K_{II}'$ を計算することが出来る。 K_I は成分Iが水平直線IIの部分に於いて、大部分出切つてゐるものとすれば、或温度に於ける壓の水平直線の上の高さと、II及びIの高さとの比として與へられる。

K_{II} は次の如くして推測される。 S_2 の水平直線Iの上の高さは、ほぼ純粹の成分IIの蒸氣壓曲線とすることが出来るから、他の温度に於けるほぼ純粹な成分IIの蒸氣壓 $p_{II,0}$ は、次式によつて外挿せられる。

$$\log p_{II,0} = \frac{Q}{RT} + \text{恒數}$$

但し Q 蒸發熱、 R は氣體恒數、 T は絶対温度である。かくして外挿された p_{II} は、成分Iも相當に凝縮相中にあるやうな混合物の蒸氣壓 p_{II} をそのまま與へないが、炭化水素の混合物の場合に、よく成立することが知られてゐる混合法則を假定すれば、 S_{II} の左端附近の p_{II} は次の如く與へられる。

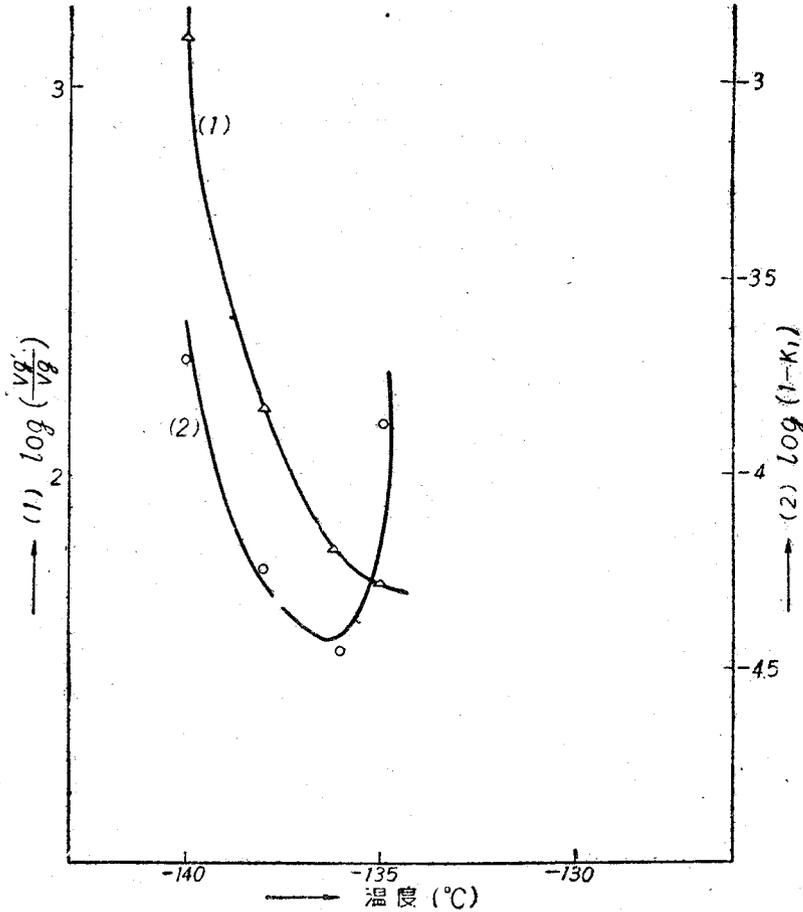
炭化水素の低温酸化反応

$$P_{II} = P_{II,0} \frac{P_I - P_{I,0}}{P_{II} - P_I + P_I (1 - K_I)}$$

S_{II} の左端附近に於いては、成分 II は殆ど液相中にあるから、液相中のモル数は水平線 I の圧 P_I と II の圧 P_{II} との差に比例し、成分 I のモル数は I が出来た時に、これが呈すべき圧 P_I に液相に残つてゐる部分の全體に對する比 $(1 - K_I)$ との積に比例するからである。但し壓變化による容積變化は、装置の設計によつて無視されるものとしてゐる。従つて K_{II} は現在の壓 P_{II} 全體出きつた時の壓 $P_{II} - P_I$ との比として次の如く與へられる。

$$K_{II} = \frac{P_{II}}{P_{II} - P_I} = \frac{P_{II,0}}{P_{II} - K_I P_I} \quad (5)$$

かくして求められる K_{II} 及び K_{II}' を、(4) 式に入れて $\left(\frac{Vg'}{Vg}\right)$ を求め その値を (1) 又は (2) 式に入れて $1 - K_I' = K_{II}'$ が得られる。かくして計算せられた Vg' / Vg 及び $(1 - K_I')$ を縦軸に溫度を横軸に取つて第 22 圖に示す



第 22 圖 (1) $\log \left(\frac{Vg'}{Vg} \right)$ — 溫度曲線
(2) $\log (1 - K_1)$ — 溫度曲線

第3圖によれば、 $(1-K_1')$ は豫想される如く S_1 の左の末端の湿度 -136.5°C に於いて極小値を持ち、その温度に於いて $1-K_1=4 \times 103 K_{11}=0.001 Vg' / Vg=81 \text{ c. c.}$ となる。即ち氣相を擴大した後も、I は殆ど氣相中に、II は液相中にゐるから、計算の途中に於いて、置いた $Ve = Ve'$ なる假定は妥當であるといふことになる。

この理論に従ふ分離を實施するためには容器 A の盲端をこの温度に保ち、活栓 2 を開いて容器をその中の氣相容積 Vg の約 160 倍の容積に連ね、氣相及び液相を別々に取つて來ればよい。かくして出來た氣相と液相とを正確に分離することは出來ないが、 Vg' / Vg は 10^3 程度であるから活栓 2 を閉ぢ、分離された部分を別々に取出すことによつて、殆ど正確に目的を達することが出来る。

かくして分離せられた各部分を、別々に容器 B に蒸溜し込み、同様にしてそれぞれの壓—温度曲線を測定した結果、成分 I のは $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ の蒸氣壓曲線に、II のは $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ に殆ど一致し、各々を確認することが出來た。又各部分の壓—温度曲線を測定した後これをそのまま容器中に蒸發せしめ、壓を測つて I を $0.26 \text{ c. c. N. T. P.}$ II を $0.27 \text{ c. c. N. T. P.}$ と定量した。

以上述べたやうに、この方法はかなり違ふ蒸氣壓を有する炭化水素の混合物の微量分析に應用されたのみであるが、これはそのまま或ひは装置及び操作を幾分改良することにより、一般の炭化水素混合物の分析に應用さるる見込は十分ある。將來この方向にも研究を進むる考へである。

概 括

微量の炭化水素混合物を各成分に分離し、その成分を確認定量する方法を考察し、これを所要の試料に應用した。

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)