



Title	加壓重合に就いて
Author(s)	堀内, 壽郎
Citation	觸媒, 1, 95-98
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22388
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P95-98.pdf



加 壓 重 合 に 就 いて(*)

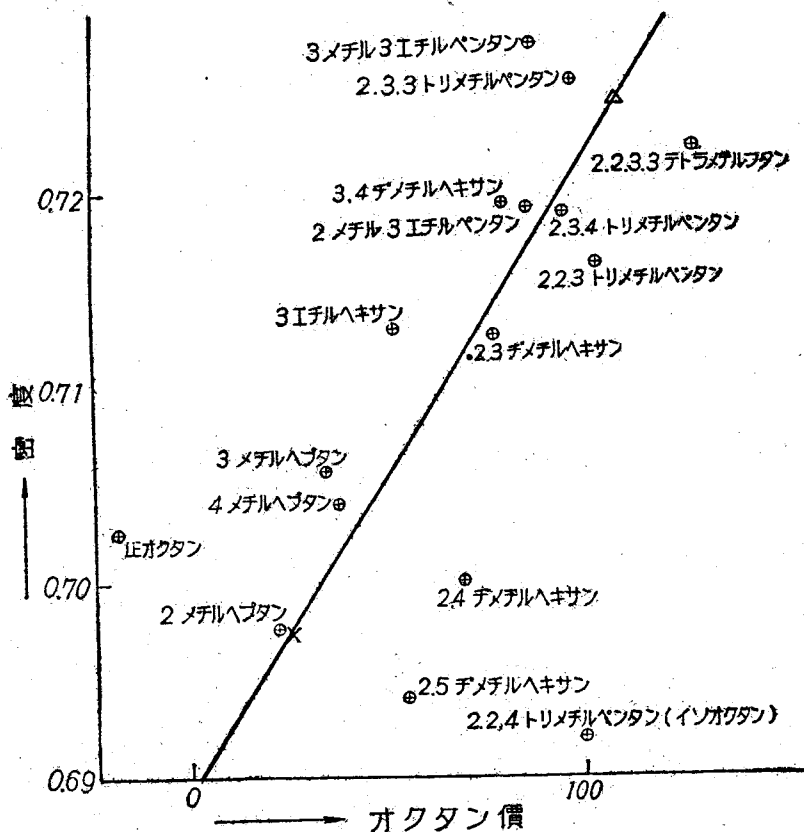
堀 内 壽 郎

要 旨

液相重合によつて種々なる異性体の混合物を生ずるとき、生成異性体の割合、従つてその混合物の性質に対する壓の効果に就いて考察する。

先づ前置きとして、オクタンの異性体のオクタン價とそれ等の密度との関係、及び二つの異性体間の平衡が、それ等の液態混合物に加へらるる壓によつて、如何に變化すべきかを吟味する。

第33圖はオクタンの各異性体の密度を縦軸に、オクタン價を横軸に示す。大分偏差はあるが、大體に於いて密度が大きくなると、オクタン價が増すことを示してゐる。このことは筆者の氣筒



第 33 圖

第33圖 密度とオクタン價との關係 (堤繁氏著「高オクタン價ガソリン合成法」257頁第169表に據る)

内爆發反應の機構より豫想せらるることである。即ちその機構によれば、氣筒内のノッキングは、

(*) 觸媒研究所報告第13號

燃焼によつて生じた多量のエネルギーを持つ原子状水素が炭化水素を破壊して2箇の遊離基を出し各遊離基が酸素分子と反応して水素原子を再生して、連鎖分岐を生ずることにある。

而して多量のエネルギーを持つ水素原子が、炭化水素分子を破壊する確率は、炭化水素分子の各構成原子が密集してをて、的が全體として小さくなり、且つ炭化水素分子中の水素原子を攻めて来る水素原子との間の反応ポテンシャルが、重り合つて大きいほど小さくなる。従つて、構成原子の密集してゐる炭化水素ほど、ノツキングを起し難くなる。一方かかる炭化水素分子は、液相の密度を大ならしむることが豫想せられる。従つて密度が大なるほど、オクタン價大なることの説明せられる。

次に溶液中の二つの成分の標準状態に於ける遊離エネルギー差 ΔF と、偏分容積の差 ΔV との間には、熱力學的に次の關係がある。

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial P} = \Delta V$$

但し ΔF は成分の 2 の化學位 μ^{62} と、成分 1 のもの μ^{61} との差

$$\Delta F = \mu^{62} - \mu^{61}$$

であり、 ΔV は各成分の偏分容 V^{62} 及び V^{61} の差である。即ち

$$\Delta V = V^{62} - V^{61}$$

更にその溶液が、それ等 2 成分の 1. 2. に就いて、理想溶液として振舞ふものとすれば、それぞれの濃度 C^{61} 、 C^{62} を以つて定義せる平衡恒數

$$K = \frac{C^{62}}{C^{61}}$$

は、 ΔF と次の關係にある。

$$\Delta F = -RT \log K$$

従つて、次の關係を得る。

$$\frac{\partial \log K}{\partial P} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (1)$$

今第 33 圖に於いて、假に 2 メチルヘプタンに近き X によつて表さるる假想的異性體と、2. 3. 3 トリメチルヘプタンに近き Δ によつて表さるるものが等量にて、常壓常温の下に平衡にあるものとし、この系に 1000 氣壓の壓が加へられたるものとすれば、平衡恒數の對數の増加 $\partial \log K$ は、上式によつて、次の如く表される。

$$\partial \log K = -\frac{\partial P}{RT} \Delta V = -\frac{1000}{1 \times 22400 \times \frac{300}{273}} \cdot 114 \left(\frac{1}{0.7246} - \frac{1}{0.6974} \right) = 0.252$$

但し、常温を 300 K、常壓を零、オクタンの分子量を 114、 Δ 及び X に相當する假想的異性體の密度を第 33 圖によりそれぞれ 0.7246 及び 0.6974 とした。

$$\partial \log K = \log K_{1000} - \log K$$

であり、常壓に於ける平衡恒數 K を 1 としたから、1000 氣壓に於けるもの K_{1000} は 1.24

となる。

若し 混合物のオクタン價が加成分律に従ふものとすれば、そのオクタン價は常壓に於ける $\frac{26+112}{2} = 69$ より $\frac{26+112 \times 1.24}{1+1.24} = 74$ に上昇する。

同様に計算せる 2000, 3000, 4000, 及び 5000 氣壓に於けるものとともに第 1 表に示す。
(第 1 表参照)

このオクタン價上昇は $K_c = 1$ なる上記の場合に最大であつて、 K_c が 1 より大或ひは小なる一般の場合にはこれより小さくなる。

以上を前置きとして、加圧重合に就いて論ずる。反應速度の理論によれば、液相に於ける重合速度 V は、その液相に加へられたる壓と次の關係にある。⁽¹⁾

$$\frac{\partial \log V}{\partial P} = \frac{\Delta^*V}{RT}$$

第 1 表

加 圧 (氣壓)	オクタン價上昇
1000	5
2000	10
3000	16
4000	20
5000	24

ここに Δ^*V は臨界系の偏分容積と原系のものとの差である。

今 δ_1 なる異性體の出来る速度を V^{δ_1} 、その Δ^*V を $\Delta^*V^{\delta_1}$ で表し、 δ_1 と共通な原系から出来る δ_2 のものを、それぞれ V^{δ_2} 及び $\Delta^*V^{\delta_2}$ で表せば、上式により次の關係を得る。

$$\frac{\partial \log \frac{V^{\delta_2}}{V^{\delta_1}}}{\partial P} = \frac{\Delta^*V^{\delta_2} - \Delta^*V^{\delta_1}}{RT} \quad (2)$$

(2) 式右邊の分子は δ_2 の臨界容積と δ_1 のものとの差である。

(2) 式を (1) 式と比較すれば、次の類似が認められる。

即ち兩式は同形であり、 $\frac{V^{\delta_2}}{V^{\delta_1}}$ は K に、 $\Delta^*V^{\delta_2} - \Delta^*V^{\delta_1}$ は ΔV にそれぞれ對應する。 $\frac{V^{\delta_2}}{V^{\delta_1}}$ は生成物中の δ_2 と δ_1 との量の比を與へ、この點に於いて K と同じ性質を有する。更に $\Delta^*V^{\delta_2} - \Delta^*V^{\delta_1}$ は、 δ_2 の臨界系の偏分容と δ_1 のものとの差を與ふるに對し、 ΔV は δ_2 自身の偏分容と δ_1 のものとの差を與へる。

しかるに類似反應のこれ等の差の間には、一般に次の關係のあることが豫想せられてゐる。⁽²⁾

(1) Horiuti; 「理研歐文誌」近刊

(2) Evans & Polanyi; Trans. Faraday Soc, 31 (1935), 875, 32 (1936), 1333; Nature 137 (1936), 530.

觸

媒

$$\Delta^*V^{82} - \Delta^*V^{81} = a\Delta V$$

ここに、 a は 1 より小さいが 1 に近い恒数である。

このことと、前に平衡の場合に就いて推論計算したることにより、数千気圧の下に重合反應を起さしむれば、オクタン價高き異性體が比較的多く生成することにより、生成混合物のオクタン價が幾分上昇することが豫想せられる。