



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	小型高圧示差熱分析装置に関する研究：装置の試作およびベンゼンの水素化反応
Author(s)	牧野，和夫；伊藤，博徳；武谷，愿
Citation	北海道大學工學部研究報告，62，91-98
Issue Date	1971-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41058
Type	departmental bulletin paper
File Information	62_91-98.pdf



小型高圧示差熱分析装置に関する研究

——装置の試作およびベンゼンの水素化反応——

牧 野 和 夫* 伊 藤 博 徳* 武 谷 愿*

(昭和46年4月30日受理)

An Apparatus for Differential Thermal Analysis under High Pressure and its Application to the Study of Catalytic Hydrogenation of Benzen

Kazuo MAKINO Hironori ITOH Gen TAKEYA

(Received April 30, 1971)

Abstract

An apparatus for differential thermal analysis under high pressure was developed and applied to a study on the reaction of catalytic hydrogenation of benzene under high pressure.

This apparatus consists of two identical cylindrical cavities drilled symmetrically in a stainless steel block. These two cylinders are chambers for reaction and reference respectively. Each chamber is covered with a screw cap provided with pressure proof protection tube into which thermocouples are inserted. The capacity of each chamber is approximately 0.8 ml. The ranges for application of this apparatus were up to 200 kg/cm² and 500°C.

The effect of the diameter of the pressure proof protection tube and its height, namely the height of the thermocouple, from the bottom of the reaction chamber on the DTA curve was studied by dehydration of CuSO₄·5H₂O. It was observed that a larger peak of DTA curve was obtainable by using a thinner pressure proof protection tube and by lowering its position.

The integrated area under the endothermic peak due to melting of Sn was proportional to the packing amount of Sn.

A linear relationship also existed between the amount of benzene and the exothermic peak area under the DTA curve for high pressure hydrogenation of benzene.

1. 緒 言

ガス加圧下における定量的な示差熱分析の例はほとんどなく、わずかにあるものはいずれも定性的な分析に使用されている。David¹⁾ は 500°C, 200 kg/cm² までの高圧示差熱分析装置を使用し、ジニトロトルエンの熱安定性と還元反応について定性的に記述し、特に危険物の反応性に対して高圧示差熱分析装置の有効性を強調している。

著者らは約 10 年前から加圧下の反応を、反応熱によって定量的に解析し得るような高圧示差熱分析装置を開発試作し、常用圧力 200 kg/cm², 最高温度 500°C までの高圧示差熱分析装置 3 種**を試作し発表してきた。すなわち、北大 I 型は試料量 5 g 程度の電磁攪拌式堅型装置であ

* 応用化学科第二講座

** 試作した順に北大 I 型, 北大 II 型, 北大 III 型と称する。

り、芳香族化合物の高圧水素化分解反応、石炭の高圧水素化分解反応、触媒の性能に関する研究、さらに速度論的研究などについて発表してきた^{2~8)}。北大 II 型は試料量 10~20 g 程度の横型回転攪拌式の示差熱・示差圧同時測定可能な高圧反応器で、無機物の分解、石炭の高圧水素化分解反応などに適用できる⁹⁾。最近少量試料用に開発した北大 III 型は、前記 2 装置とは異なり、試料内部の温度分布をできるだけ小さくなるように試料室を小型にして、攪拌を省略した堅型小型装置である⁹⁾。

本報告は、この小型高圧示差熱分析装置（北大 III 型）についての概要と、示差熱分析としての二、三の基礎的な実験結果についてまとめたものである。

2. 小型高圧示差熱装置（北大 III 型）

III 型装置の反応容器は特殊鋼（SUS 24）の円柱（33 mm ϕ ×41 mm）に、直径 7 mm、深さ 35 mm の穴 2 つを、円柱の中心に対して対称の位置に同じ大きさにあけ、一方を反応室、他方を標準室とした。両室は銅パッキングを用いてネジ蓋止めにした。容器の略図を図 1 に示す。両室の側面にガスの導入、放出用のパイプおよびブルドン管圧力計を備えた。装置の配置を図 2 に示す。

両室の容積は各々約 0.8 ml であり、導入パイプ、圧力計導管などを含む系全体の内容積は約 3 ml である。

反応室および標準室のネジ蓋の中央にそれにそれぞれ中央に取り付けた耐圧保護管（外径 2.5 mm）の中には、ステンレスシース・アルメル・クロメル熱電対（シース外径 1 mm、素線径 0.3 mm）をそれぞれ挿入し、示差温度および標準室温度を測定した。

両室は周囲の管状電気炉によって加熱し、SCR 温度制御方式により 2~15°C/min の範囲に昇温速度を調節できる。

示差熱曲線は XY レコーダー（理研電子製 F 32 型）に記録した。

本装置は反応温度最高 500°C、反応圧力常用 200 kg/cm² までの測定が可能である。

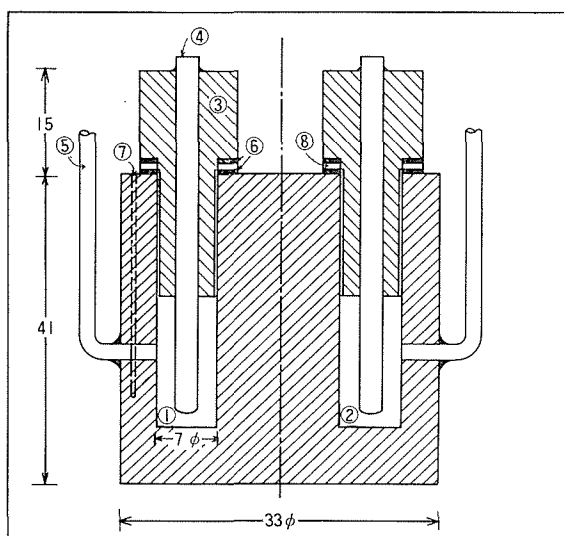


図 1 反 応 容 器

1. 反応室 2. 標準室 3. ネジ蓋 4. 耐圧保護管 5. ガス導入および放出用パイプ 6. 銅パッキング 7. 温度調節用熱電対挿入穴 8. 漏れ止めワッシャ

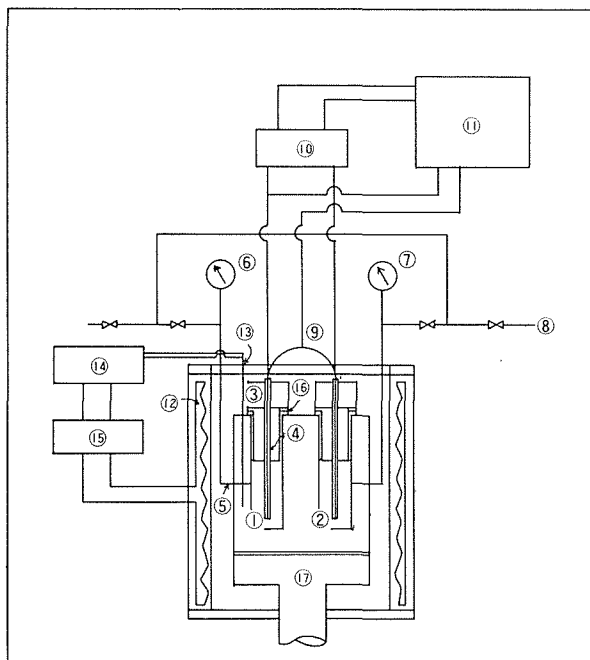


図2 小型高圧示差熱分析装置配置図

1. 反応室 2. 標準室 3. ネジ蓋 4. 耐圧保護管 5. ガス導入、放出パイプ 6. 反応室圧力計 7. 標準室圧力計 8. ガス入口 9. 示差熱電対 10. 直流増巾器 11. X Y 記録計 12. 加熱用ヒーター 13. 温度調節用熱電対 14. 温度調節器 15. SCR 16. 銅バツキング 17. 反応容器架台

3. 実験結果および考察

3.1 基 線

両室に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 200 mg を入れ、常圧、窒素 100 kg/cm^2 、水素 100 kg/cm^2 のガス加圧下の場合、各々の示差熱曲線を、記録紙のフルスケール $250\text{ }\mu\text{V}$ 、昇温速度 11°C/min で測定すると、両室の温度差は $\pm 0.25^\circ\text{C}$ 以内であり、加熱過程の基線の乱れもほとんどない満足できる基線であった (図3)。

なお常圧の場合、昇温速度 9.5°C/min 、 12.5°C/min の時にも、上記の基線とほとんど同じ基線が得られた。

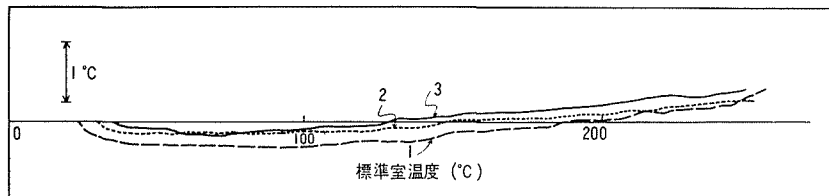


図3 空試験の DTA 曲線

直流増巾器 $\pm 250\text{ }\mu\text{V}$ 、昇温速度 11°C/min

1. 両室空、 N_2 初圧 100 kg/cm^2

2. 両室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 200 mg、 H_2 初圧 100 kg/cm^2

3. 両室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 200 mg、 N_2 初圧 100 kg/cm^2

3.2 示差熱曲線に及ぼす熱電対耐圧保護管の外径の影響

ガス加圧下の示差熱分析 (DTA) 装置と一般の常圧 DTA 装置との相違点のひとつは、常圧 DTA 装置では熱電対は直接試料の温度を測定しているのに対して、高圧 DTA 装置の熱電対は耐圧保護管中にあって、試料層の温度をこの耐圧保護管をとおして測定していることである。それ故耐圧保護管の太さを変えることによって、DTA 曲線に及ぼす影響を調べた。すなわち、耐圧保護管のない場合と、耐圧保護管の外径が 2.5, 3.0, 3.5 mm の 3 種類について、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水の DTA 曲線を測定することによって比較した。標準室に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 300 mg, 反応室に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 mg と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 300 mg とを充分に混合して入れ、常圧、昇温速度 $12.1^\circ\text{C}/\text{min}$ にて DTA 曲線を測定した。得られた DTA 曲線を図 4 に示す。

耐圧保護管の有無およびその外径の大小に関係なく、脱水による吸熱ピークの開始温度は 105°C 前後、ピーク頂点温度は $120\sim 130^\circ\text{C}$ および 150°C 付近に、ピーク終了温度は 170°C 程度でほとんど差が認められない。

しかし、耐圧保護管のない場合がピーク高さが最大であり、耐圧保護管が太くなるにつれて、ピークは次第に小さくなっている。

本装置においては後述する気液反応の結果も考慮し、反応室の試料装入量を $20\sim 200\text{ mg}$ にするのに適するような容積を設定するために、2.5 mm の耐圧保護管を用いることにした。

3.3 熱電対の位置の検討

一般に、示差熱分析装置において、熱電対は試料容器の中心に備えられるが、熱電対の縦方向の位置についての検討はほとんどなされていない。そこで試料濃度および充填高さを一定にした状態で、熱電対先端の高さを変えて、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水による DTA 曲線を測定し、熱電対先端の位置について検討した。

標準室に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 580 mg, 反応室に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 mg と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 580 mg の混合物を反応室中の高さ 13 mm に充填した。熱電対先端の位置はネジ蓋の銅パッキングを積み重ねることによって、耐圧保護管の位置を調節し、反応室の底からの高さ (H) を 1.2, 3.6, 6.4, 8.9, 11.7, 14.2 mm の 6 か所に設定した。

それぞれの位置において、常圧下、昇温速度約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ に DTA 曲線を測定した。

測定した示差熱曲線 (図 5) より、DTA 曲線 No. 6 (熱電対先端位置 $H=14.2\text{ mm}$) は、吸

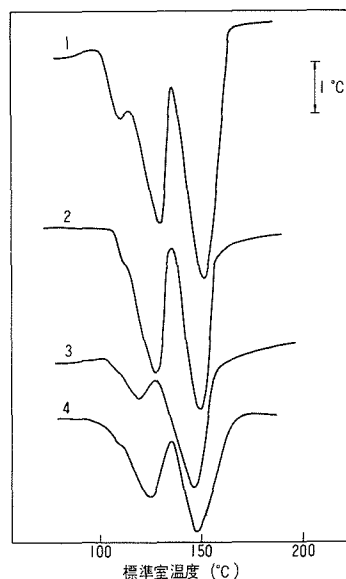


図 4 耐圧保護管の外径による DTA 曲線の変化

標準室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 300 mg, 反応室 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 mg + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 300 mg, 昇温速度 $12.1^\circ\text{C}/\text{min}$
1. 耐圧保護管なし 2. 保護管外径 2.5 mm
3. 3.0 mm 4. 3.5 mm

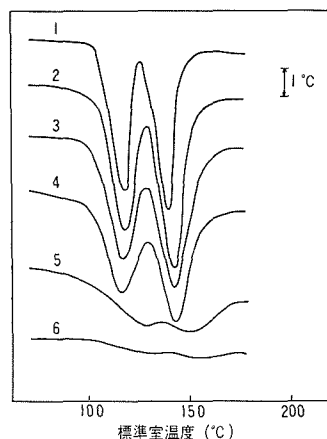


図 5 熱電対先端の高さによる DTA 曲線の変化

標準室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 580 mg, 反応室 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 mg + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 580 mg, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$
1. 高さ 1.2 mm 2. 3.6 mm 3. 6.4 mm
4. 8.9 mm 5. 11.7 mm 6. 14.2 mm

熱ピークがほとんど観測されない。この場合、熱電対の先端は試料層に触れていない気相の温度を測定し、試料層の温度を適確に測定していないために、明瞭な吸熱ピークにならないと推察される。熱電対が試料層に触れ、反応室の底に近づく程、脱水の吸熱ピークは明らかになり、 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ の第1ピークと $130\sim 160^{\circ}\text{C}$ の第2ピークの分離もはっきりする。

従って、無機物の脱水の場合、熱電対先端の位置は反応室の底に近い方が、明確な示差熱曲線が得られる。

3.4 熱電対の位置と試料充填最適量の検討

前項において、一定の試料高さにおける熱電対の位置を検討したが、さらに熱電対の位置に対して、最適の試料充填量を調べるために、熱電対の位置3カ所について、Sn の融解の DTA 曲線を測定し、ピーク面積と融解熱との比例関係から、比例定数 (K) を求め比較した。

Sn と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を各々精秤し、Sn の濃度が 20%, 50% になるように混合したのち、常圧下で昇温速度 $10\sim 11^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で DTA 曲線を測定した。この場合、熱電対先端の位置は、前項と同様にネジ蓋のパッキングを重ねることにより調節した。

熱電対の高さと測定した試料高さは以下に示す条件である。

熱電対の高さ (H) mm	試料充填高さ mm
1.1	1.5, 3.5, 6.0, 8.5, 11.0, 15.0
3.8	4.0, 7.0, 11.0, 15.0
6.3	7.5, 11.0, 15.0

測定した DTA 曲線の一部を図 6 に示した。DTA 曲線のピーク面積と試料充填量との関係 (図 7) から、熱電対先端の位置がいずれの場合にも、試料量が多くなりすぎると、直線関係よりはずれる。ピーク面積と試料充填量との次式の関係から比例定数 (K) を求めると (図 8)、熱電対の高さ $H=1.1\text{ mm}$ の場合、Sn の濃度 20% のとき、試料高さが $4\sim 11\text{ mm}$ の範囲では、

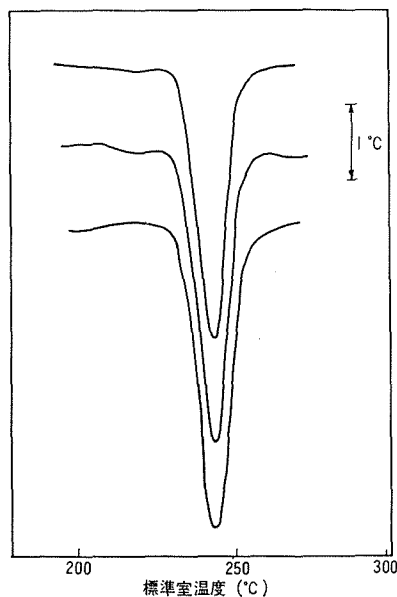


図 6 Sn の融解の DTA 曲線の例

熱電対先端高さ 1.1 mm, 標準室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 200 mg
反応室 Sn 207 mg + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 209 mg, 昇温速度 $11.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

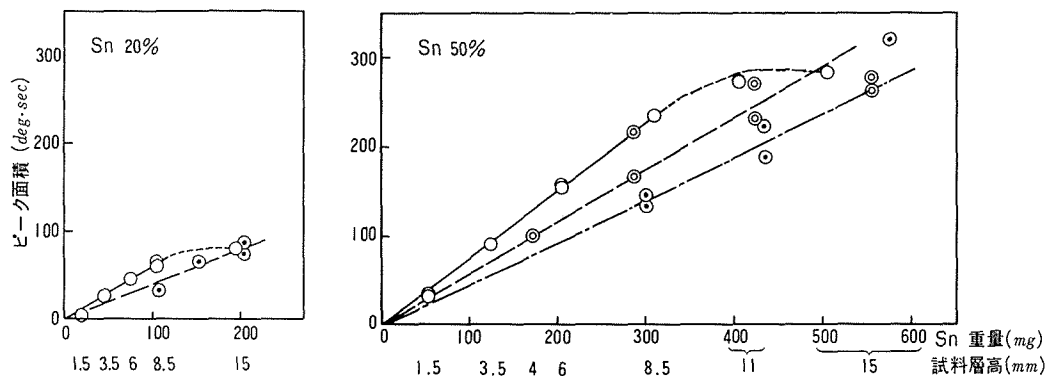


図 7 Sn の重量 (または試料層高) とピーク面積

○ 熱電対先端の高さ 1.1 mm ◎ 3.8 mm ● 6.3 mm

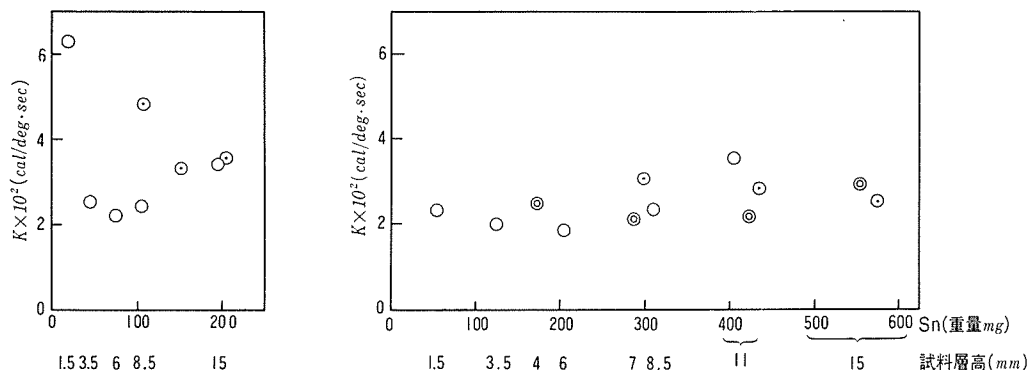


図8 Sn の重量 (または試料層高) と比例定数

○ 熱電対先端の高さ 1.1 mm ◎ 3.8 mm ● 6.3 mm

比例定数 (K) は $(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ cal/deg} \cdot \text{sec}$ であり, 試料充填高さが 15 mm の場合は, ピーク面積は試料高さ 4 mm の場合よりも小さく, K は $3.5 \times 10^{-2} \text{ cal/deg} \cdot \text{sec}$ 程度である。

$$mQ = KA$$

m : Sn の重量 (g)

Q : Sn の融解熱 (14.2 cal/g)

K : 比例定数 (cal/deg·sec)

A : ピーク面積 (deg·sec)

Sn の濃度 50% のとき, 試料高さ 11 mm 以下では, K はほとんど一定で $(2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ cal/deg} \cdot \text{sec}$ であるが, 試料高さが 15 mm ではピーク面積は小さく, K は大きくなっている。

熱電対先端の高さ 3.8 mm, 6.3 mm の場合にも, 試料充填量に対して比例定数がほぼ一定である範囲が認められる。いずれの場合にも, 熱電対先端の位置が決まると, 試料充填量に限度のあることがわかる。

Sn の融解の DTA 曲線において, 本実験の範囲で, 試料量とピーク面積が比例する適切な試料充填量の場合, 本装置の比例定数は $2 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ cal/deg} \cdot \text{sec}$ 程度である。

3.5 安定化ニッケル触媒によるベンゼンの水素化反応

3.5.1 安定化ニッケル触媒の加圧還元

本装置を水素化反応に用いる基礎実験として, ベンゼンの水素化反応を行なった。

触媒には日揮化学製安定化ニッケル触媒を用いた。この触媒自身も水素加圧下において昇温すると, 130°C 付近にピーク頂点を有する触媒の還元に基づく発熱ピークを生ずるので, まず触媒の水素加圧下の還元における発熱ピークの再現性を検討した。

標準室に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 150 mg, 反応室に安定化ニッケル 150 mg を入れ, 水素初圧 60 kg/cm^2 , 昇温速度 10°C/min で DTA 曲線を求めた (図

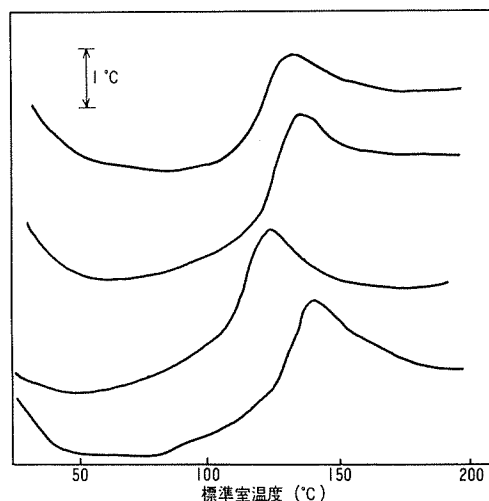


図9 安定化ニッケル触媒の還元ピークの再現性

標準室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 150 mg, 反応室 安定化ニッケル 150 mg,
 H_2 初圧 60 kg/cm^2 , 昇温速度 10°C/min

9)。得られた DTA 曲線のピーク頂点温度がわずかに異なっているが、ピーク面積はほぼ同じである。ピーク頂点が再現性のない理由は、触媒の活性などについて詳細に検討すべき問題である。

3.5.2 ベンゼンの水素化反応における熱電対の位置の検討

Sn の融解について行なったと同様に、ベンゼンの水素化反応について、熱電対先端の位置(高さ)を変えて、ベンゼン試料量とピーク面積との比例関係より、比例定数を求めて比較した。

熱電対の位置はガス加圧下における反応を行なうので、耐圧保護管をネジ蓋の中央部に熔接し、底からの高さ 2.1, 5.2, 10.1 mm の 3 種のネジ蓋を用意した。標準室に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 500 mg, 反応室に安定化ニッケル 200 mg と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 500 mg の混合物を入れ、この触媒層に 5~50 μl の範囲内で適当量のベンゼン*を加え、昇温速度約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で DTA 曲線を測定した。示差熱曲線の一例を図 10 に示す。この図において 140°C 付近のピークは触媒の還元によるピークであり、 170°C 付近のピークがベンゼンの水素化による発熱ピークである。

ベンゼン量を変えて得られるピーク面積をベンゼン量に対してプロットすると、熱電対の位置がいずれの場合にも、ベンゼン量に比例して発熱ピーク面積は大きくなっている(図 11)。このベンゼン量とピーク面積の比例関係から各熱電対位置における比例定数を求めると、熱電対位置が高い程ピーク面積は小さく、比例定数は大きくなる傾向にある。

以上の結果から、気液反応においても熱電対の位置は、反応室の底に近い方がピーク面積の大きな DTA 曲線が得られる。

なお、熱電対位置 2.1 mm の場合、安定化ニッケル触媒を前以って水素加圧下で還元した後、室温まで冷却してベンゼン、水素を入れ、再び昇温する方法によっても DTA 曲線を求めた。この場合もベンゼン量とピーク面積とは図 12 に示した比例関係が認められた。この場合 DTA 曲線のピーク頂点温度には再現性があるとはいきれない。このことは触媒のみを還元する場合に、各実験毎に触媒の活性が異なる

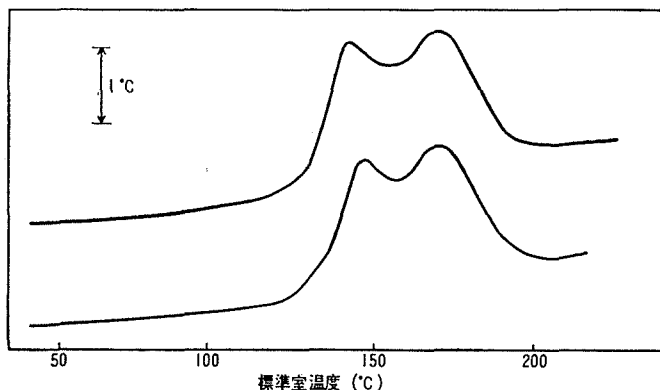


図 10 安定化ニッケル触媒によるベンゼンの水素化反応の DTA 曲線
標準室 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 500 mg, 反応室 安定化ニッケル 200 mg + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 500 mg
ベンゼン 30 μl , H_2 初圧 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

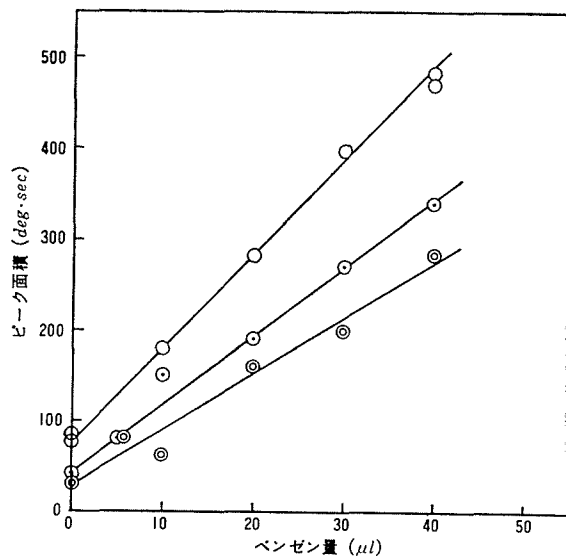


図 11 ベンゼン量と水素化反応による DTA 曲線のピーク面積
(触媒とベンゼンを同時に還元する場合)
○ 熱電対先端高さ 2.1 mm ◐ 5.2 mm ● 10.1 mm

* 関東化学製特級試薬

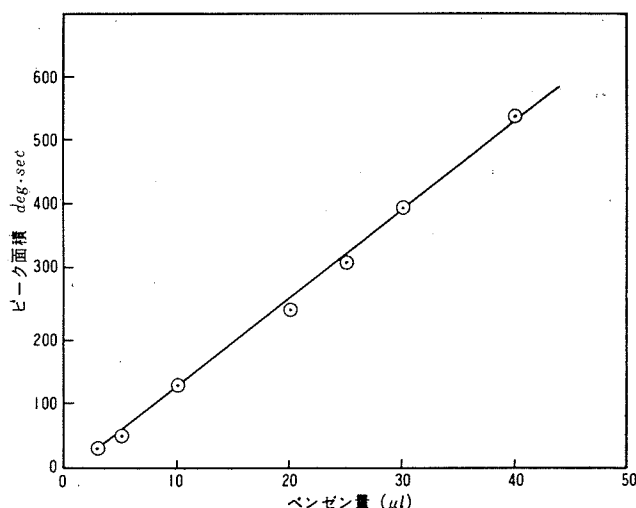


図12 ベンゼン量と水素化反応による DTA 曲線のピーク面積
(触媒を前以つて還元した場合)

3. Sn の融解において、熱電対の位置を決め適切な試料量を充填すると、比例定数は $2 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ cal/deg} \cdot \text{sec}$ 程度であった。

4. ベンゼンの水素化反応において、ピーク面積はほぼ再現性があり、ベンゼン量に対するピーク面積は比例した。しかし安定化ニッケル触媒の還元ピーク頂点温度が実験毎に異なる場合があり、触媒還元後にベンゼンの水素化を行なうとピーク頂点温度にも再現性が認められず、安定化ニッケル触媒の活性が実験毎に異なるためと推察される。

以上の結果より、本装置は攪拌のない小型高圧示差熱分析装置として、高圧下の気液反応に適用できる可能性が得られた。

(第11回高圧討論会(仙台)1968に一部発表)

本研究に対し、北海道大学工学部教授、石井忠雄博士より、懇切な御討論を賜わった。また、児玉志郎氏は学士論文として終始熱心に研究に従事された。あわせて深く謝意を表する。

文 献

- 1) David, D. J.: Anal. Chem. **37** (1965), 1. p. 82.
- 2) 武谷 愿, 牧野和夫, 石井忠雄, 西野 浩: 北大工研究報告 **35** (1964), p. 179.
- 3) Takeya, G., Ishii, T., Makino, K., Nishino, H., Ueda, S.: Proc. 1st International Conference on Thermal Analysis, Aberdeen, Scotland, (1965) p. 12.
- 4) 武谷 愿, 石井忠雄, 牧野和夫, 上田 成: 工化誌 **69** (1966) 9, p. 1654.
- 5) 石井忠雄, 矢幡悌三郎, 武谷 愿: 化学工学 **31** (1967), 9, p. 896.
- 6) 石井忠雄, 武谷 愿: 旭硝子技術奨励会報告 **13** (1967) p. 69.
- 7) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿: 工化誌 **71** (1968) 11, p. 1783.
- 8) 同 上: 工化誌 **72** (1969) 6, p. 1269.
- 9) 武谷 愿, 牧野和夫, 伊藤博徳, 石井忠雄, 神田稔久: 第11回高圧討論会要旨集 (1969) p. 18.

ためと推察されるが、さらに詳細に検討する必要がある。

4. 結 論

小型高圧示差熱分析装置(北大III型)について、基礎的実験の結果次のようなことが認められた。

1. 熱電対の耐圧保護管は外径の細い方がDTA曲線のピークは鋭くなる。

2. 無機物の脱水、融解およびベンゼンの水素化反応において、熱電対先端の位置は底に近い方が明瞭で大きな示差熱ピークが得られる。