

【 9 】

氏名	楠原滋 くすはらしげる
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第30号
学位授与の日付	昭和36年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Explosion and Oxidation Reactions of Unsaturated Organic Compounds (不飽和有機化合物の爆発および酸化反応に関する研究) (主査)
論文調査委員	教授 城野和二郎 教授 田中正三 教授 後藤良造

論文内容の要旨

爆発あるいは燃焼反応はほとんど例外なく連鎖反応であるが、連鎖機構の明らかでないものが多い。ことに有機化合物の燃焼反応は複雑である。著者は不飽和炭化水素のうちで簡単な化合物であるプロピレンおよびその酸化の中間体と考えられるアクロレインの酸素または空気との混合物の爆発限界を測定し、中間生成物をガスクロマトグラフ法によってしらべ、反応の機構を論じた。

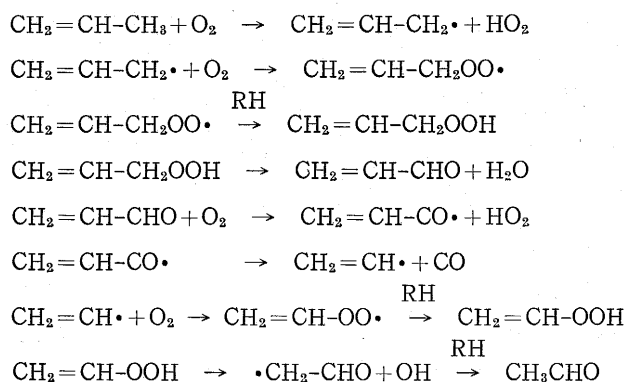
主論文第1部では、プロピレンあるいはアクロレインと酸素あるいは空気との混合系の爆発限界を、低圧から15atmの範囲にわたって測定し、各種組成のときの爆発限界の温度・圧力関係を求めた。その結果から爆発限界の組成、温度、圧力関係を等温線および等圧線で示した。それによると、等圧線における最低爆発温度はプロピレン30~40%のときあらわれ、プロピレンの少ない組成の混合気体では、600°C付近でいわゆる第三爆発限界以外に、第一および第二限界で囲まれた爆発半島が現われる。第三限界の圧力(P)と温度(T)の間には Semenov によって与えられた $\log P/T^2 = A/T + B$ (A, Bは定数) なる関係が当てはまり、この付近の爆発は熱爆発であることを示す。また爆発の誘導期間 τ に関しては $\log \tau = A'/T + B'$ (A', B'は定数) の関係が成立した。反応容器の大きさの影響については、プロピレン50%の混合系について、内径 3cm までは管径が大きくなると爆発限界圧が低くなることをみとめた。また同じ混合系について 350°C 付近で冷焰の発生を認めただので、その領域を決定した。

高圧においては、プロピレン・酸素混合系の爆発組成の範囲が低圧の場合に比して広くなり、酸素の代わりに空気を混合すれば、爆発の温度限界は、同一圧力の下では酸素混合系とほとんど変わらないにかかわらず、爆発の激しさは減じ、窒素の存在は主として爆発の伝播過程に影響するとみなされる。

アクロレインと酸素あるいは空気との混合気体についても、プロピレンの場合と同様 600°C 付近に爆発半島の存在がみられ、爆発の第三限界に上記 Semenov の式の関係が成立する。また窒素の存在は爆発の激しさを減ずるが、爆発限界にはあまり影響を与えないことがわかった。

主論文第2部では、プロピレンと酸素、アクロレインと酸素のほぼ等モル混合系につき、反応の途中で

生成物を分析し、反応の機構を考察した。プロピレンの気相酸化の機構として、従来、中間体としてアクロレインの生成を仮定するのと、アクロレインを経ない反応機構とが提出されている。その相違は主として反応生成物中のアセトアルデヒドとフォルムアルデヒドの量比の相違を根拠にしている。著者はプロピレンの酸化反応の機構を解明する目的で、プロピレンおよびアクロレインを 371°C および 319°C で反応させ、その途中で反応混合気体をとりだして、ガスクロマトグラフ法で分析し、反応系の組成の時間的変化をしらべた。その結果、プロピレンの酸化生成物として CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, HCHO, CH₃CHO, CH₂=CHCHO, HCOOH, CH₃OH, H₂O が、またアクロレインの酸化では、CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, CH₃CHO, HCHO, H₂O が検出され、それらの量が反応中どのように変化するかを知ることができた。これらの化合物の存在はまた反応気体の赤外線吸収スペクトルによっても確認された。定量的には、CH₃CHO の量は HCHO に比してかなり多く、これはアクロレインを中間生成物とするプロピレンの酸化機構と一致する。以上の結果から著者は、プロピレンの酸化反応を次のように表わした。



以下 CH₃CHO の酸化

主論文第 3 部では、プロピレン酸素系の爆発限界曲線にみられる爆発半島の範囲の反応気体を分析し、その反応を考察した。この爆発半島は CO と酸素混合気体のそれに酷似し、ほぼ同じ温度・圧力の範囲に存在することから、プロピレン自体のものでなく、緩徐反応で蓄積した CO のためにできるものと考えられる。そこで著者は、酸素とプロピレンの 8.5 および 20 パーセント混合気体について、580°C および 626°C で反応させて、反応途中のガス分析をガスクロマトグラフ法で行なった。その結果、爆発を起こすまでにほとんど全部のプロピレンが消費されて、大量の CO と、少量でしかもほぼ等量の CH₄ と C₂H₄、きわめて微量の CH₃CHO, HCHO ができていることがわかった。そして爆発が起こると CO は大部分燃焼し CH₄ と C₂H₄ もなくなるが、少量ながら残っていたプロピレンはそのままであった。これらの結果から、爆発半島は、プロピレンの緩徐酸化で蓄積された一酸化炭素の燃焼によることは確実である。そしてプロピレンの多い混合系に爆発半島が現われないのは、緩徐反応で酸素が消費され、一酸化炭素がもはや燃焼できないとして理解される。

参考論文その 1 は、四弗化エチレンおよびアセチレンと酸素または空気の混合気体の爆発限界を測定したもので、主論文第 1 部と同様な報告である。参考論文その 2 は、金属銅の存在のもとで高圧アセチレンの重合反応を速度論的に研究したものである。

論文審査の結果の要旨

爆発反応はその速度が非常に速いため、反応の過程を直接速度論的に研究することはできない。また爆発は、反応系の一部で熱収支がくずれて反応が非常に加速され、それが系全体に広がることによって起こると考えられるが、そのようになる反応は例外なく連鎖反応である。ところがその連鎖の素反応の過程が明らかでないものが多く、特に有機化合物の酸化反応は複雑である。爆発反応の研究には、爆発に伴う諸現象、たとえば爆発の限界、誘導期間、冷焰、発光の分光学的研究や、爆発になるまでの緩徐反応の速度論的研究、中間物質の検出などから連鎖機構の解明等種々の手段がとられる。

著者は有機不飽和化合物のうち比較的簡単なプロピレンをえらび、まず、その酸素あるいは空気との混合物の爆発現象を詳細にしらべて、爆発限界の温度、圧力、組成関係を決定し、それが Semenov の理論式によく適合することを認め、冷焰の範囲が存在することを見出し、また爆発の誘導期間を測定し、これまた理論式と合致することを認めた。また高温低圧の部分において爆発半島の存在を認め、この爆発反応の種々の性格を明らかにすることができた。さらにプロピレン酸化の最初の生成物と思われるアクロレインについても同様の研究を行なって、プロピレンの場合ときわめて類似した現象をみとめた。

次にプロピレンの酸化の進行過程において、種々の段階で反応系をガス分析にかけ、中間体、最終生成物として何ができてくるか、またその相対的な量が、反応物質の減少にしたがってどのように変化するかを知ることができた。この方法ではもちろん中間体としてきわめて短い寿命のもの存在を知ることができないが、反応がどのような過程を経て進行するかを知る有力な資料が得られる。アクロレインについても同様の研究を行ない、プロピレンの場合と全く同じ生成物を検出した。プロピレン酸化反応の機構として、従来アクロレインを経由するのと経由しないのと、二つの反応様式が、主として生成物中のアセトアルデヒドとフォルムアルデヒドの量比をもとにして提出されていたが、著者は以上の実験結果からアクロレインを経由する一連の素反応からなる反応機構を主張した。また爆発半島の部分の反応気体の組成をしらべ、また半島が一酸化炭素の酸素による爆発のそれと酷似していること、プロピレンの少ない反応系にのみ半島が現われることから、これはプロピレンの緩徐酸化によつて蓄積された一酸化炭素と酸素との爆発反応によるものであることを明らかにした。

要するに楠原 滋はプロピレンの酸化反応を研究し、反応の機構と爆発の諸現象に説明を与え、この分野において価値のある研究を行なったのであって、参考論文とともに、そのすぐれた研究能力と独創力は高く評価されるべきものである。よつて、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌〕

- 第1部 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.30 (1960), No.1
- 第2部 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.31 (1961), No.1
- 第3部 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.31 (1961), No.1

〔参 考 論 文〕

- 1. Studies on Explosive Reactions of Tetrafluoroethylene and Acetylene with Oxygen or Air
(四弗化エチレンおよびアセチレンの酸素または空気混合気体の爆発反応に関する研究)
(帰山 亮ほか1名と共著)

公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 27 (1957), No. 1

2. Studies on the Reaction of Acetylene under Pressure in the Presence of Copper

(金属銅の存在下における高圧アセチレンの反応に関する研究)

(帰山 亮ほか1名と共著)

公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 27 (1958), No. 2