

氣相に於ける低級アルデハイドの酸化反應

八木 三郎*

- | | |
|---|---|
| <p>〔I〕 緒 論</p> <p>〔II〕 炭化水素爆發反應に對するアルデハイドの關係</p> <p>〔III〕 フォルムアルデハイドの酸化反應</p> | <p>〔IV〕 アセトアルデハイドの酸化反應</p> <p>〔V〕 プロピルアルデハイドの酸化反應</p> <p>〔VI〕 結 論</p> |
|---|---|

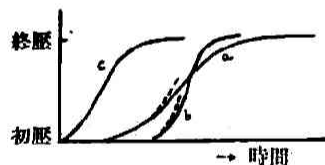
〔I〕 緒 論

炭化水素の爆發反應は内燃機關の燃料と關聯して重要な問題であるが、炭化水素の酸化にはアルデハイドが種々な影響を持つことは、今迄多くの實驗例がある。従つて炭化水素其物の酸化反應の研究にはアルデハイド自身の酸化機構を知つて居ることが必要になつて来る。今此の炭化水素酸化に對してアルデハイドの關聯する事實を述べ、次にアルデハイド自身の酸化反應¹⁾に對する研究を述べ様と思ふ。

〔II〕 炭化水素爆發反應に對するアルデハイドの關係

i) 炭化水素酸化の中間體としてアルデハイドの生成

低級炭化水素と酸素との混合物を豫め高温に熱した反應管中に入れた場合、直ちに反應を起さず、一般に或る期間何等壓力の變化を起さない。即ち誘導期間が存在する。然る後反應は徐々に著はれ、加速され、種々の條件に従つて、緩徐反應又は爆發が之に續く。その大體の型式は第一圖²⁾の a, b の曲線に見られる如くである。此際誘導期間の状態から、測定し得る反應に移行する際に、何等急激なる轉移を示さず、徐々に移り變り、反應の終期には、反應物質の消費のために再び反應は緩慢になる。



第一圖

一般にかゝる誘導期間に對しては、二様の假定を與へ得る。一つは此の期間内に、何か反應を抑制する如き物質が徐々に破壊されるか、又は反應連鎖を傳播し得る様な活性物質が徐々に蓄積されるかである。第一の假定の反對として、反應させる瓦斯や反應管を充分注意深く洗滌しても依然として誘導期間が現はれるので³⁾、反應を抑制する様な不純物の影響とのみは考へられないのである。

第一表

| 反應溫度 C° | 誘導期間の 平均時間 (分) | 反應系に於ける CH ₂ O の蒸氣 | | | | |
|------------|----------------------|-------------------------------|--------|-------|---------|------|
| | | 1/3 期間 | 2/3 期間 | | 誘導期間の終期 | |
| | | % | % | m.m. | % | m.m. |
| 390 | 43.5 | nil. | 0.01 | 0.075 | 0.18 | 1.35 |
| 400 | 31.5 | nil. | 0.02 | 0.15 | 0.24 | 1.82 |
| 410 | 20.5 | nil. | 0.03 | 0.225 | 0.18 | 1.35 |
| 420 | 10.5 | nil. | 0.05 | 0.365 | 0.25 | 1.92 |

* 京都帝國大學理學部化學教室。

第二の假定に對して、エタンの酸化の誘導期間の間にアルデハイドが可成蓄積されると云ふ實驗が Bone と Gardner⁹⁾ によりなされてゐる。

第一表に於いて反應瓦斯の組成は $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ で、全壓は1氣壓の場合である。

此の實驗結果より分ることは、

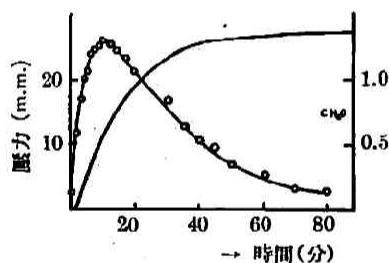
i) フォルムアルデハイドの生成は誘導期間の初めの1/3の期間では少しも出来て居らず、それ以後で、主に終りの1/3の期間で生成されること。

ii) 誘導期間の長さは温度の高い程短くはなるが、然し誘導期間の終りに存在するフォルムアルデハイドの量は誘導期間の長さや、反應の温度には無關係にほぼ一定量が蓄積されてゐること。

iii) 390°C で $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ の組成の實驗で見ると、誘導期間の終りに蓄積された CH_2O の量は、その儘後の長い反應期間中變化せず、その濃度が持續され、従つて誘導期間の終りに存在する CH_2O の量は平衡濃度にあること。

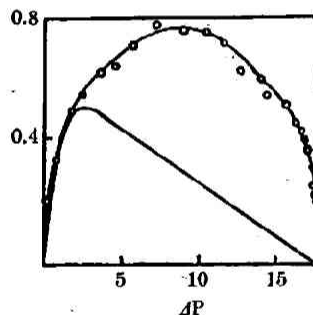
等である。

最近 Slotin と Style⁵⁾ はメタン酸化反應中に生成するフォルムアルデハイドの量を、其の吸收スペクトルの濃度より定量した結果を出してゐる。この實驗の結果を第二圖で示す。この實驗では壓力増加と時間との曲線が對稱的なS字型の曲線でなく、壓力増加の最大速度は、壓力増加の15~30%の間で、即ち中間よりも早く現はれてゐる。



— 壓力變化
○ CH_2O の分壓

第二圖



○ PCH_2O
曲線 dp/dt

第三圖

又フォルムアルデハイドの量は反應の初期で最大となり、その後徐々に減少してゐる。又第三圖は壓力増加と速度との關係及びその壓力増加に伴ふフォルムアルデハイドの量の變化の様を示して居る。大體對稱的な曲線を示して居り、且つフォルムアルデハイドの量の最大になる位置は、反應速度の最大になつた後に現はれる。

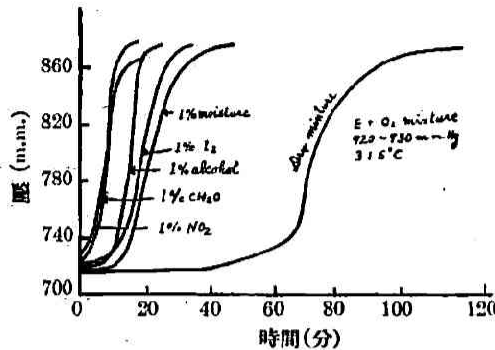
これは前に述べた Bone, Gardner の實驗でフォルムアルデハイドが誘導期間の終りで最大になり、且つその平衡濃度が反應の終る迄持續するといふ結果と異つてゐるのが注目される。

何れにしても炭化水素の酸化反應には途中に於いてフォルムアルデハイドが生じ、それが連鎖傳播に重要な役割をなしてゐることは明らかである。然しフォルムアルデハイド自身が連鎖を傳播する活性物質であるかどうかは別問題である。

ii) 爆發又は緩徐反應の誘導期間に對するアルデハイドの影響。

先の第一圖に於いて、炭化水素酸化反應には誘導期間が現はれるが、それに少量のアルデハ

イドを加へると誘導期間が著しく短くなるか又は全く消失する。その一般の模型は第一圖の曲線 c である。かゝる實驗は Bone と Hill¹⁾ の實驗に於いて明瞭である。第四圖及び第二表



第四圖

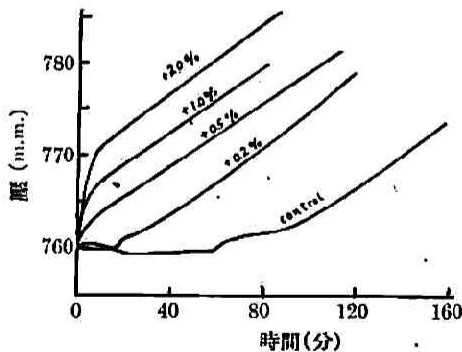
第二表

| 添加物 | 誘導期間 (分) | 反應時間 (分) |
|-------------------------------------|----------|----------|
| dry medium only | 30 | 0 |
| 1% moisture | 10 | 25 |
| 1% C ₂ H ₅ OH | 6 | 18 |
| 1% I ₂ | 5 | 25 |
| 1% NO ₂ | 0 | 20 |
| 1% CH ₂ O | 0 | 20 |

に於いて C₂H₆+O₂ の混合物 720~730 mmHg, 温度 316°C の場合30分の誘導期間が1% のフォルムアルデハイドを加へたために、全く無くなり、直ちに反應を起し、且反應時間も非常に短くなる。然しこれらは誘導期間を無くするが、酸化反應には變化を與へず壓力増加は同一である。然し此際アセトアルデハイドを加へると直ちに、燃焼を起す。

又 Bone と Gardner²⁾ の實驗によると第五圖に見られる如く、メタンと酸素との反應に於いても、0.2%のフォルムアルデハイドを加へると酸化反應の誘導期間は60分から15分に減少し、0.5%以上加へると、誘導期間は消滅する。然るに此の場合、壓力變化と時間の曲線は反應の初期を除いて、以後は皆フォルムアルデハイドの濃度に無關係に、同じ傾斜を持つてゐる。之はかゝる酸化反應に於いて、フォルムアルデハイドの或る平衡濃度、即ち以後の酸化反應を持続するに必要なアルデハイドの最大限界量が存在することを示し、その値はかゝる實驗の條件では0.2%であることが分る。

又 Pease³⁾ はプロパンの場合にはエタンの場合の如く、その影響が餘り著しくない結果を得てゐる。この實驗結果を簡単に第三表で示す。



第五圖

第三表

{ プロパン 300 m.m.Hg
 { O₂ 300 "
 { 温度 280°C

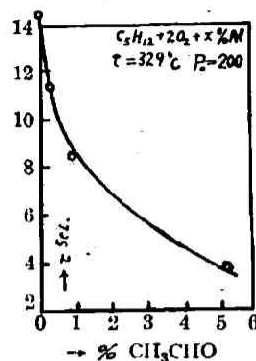
| アルデハイド 濃 (m.m.) | 處理 | 誘導期間 (分) | 反應期間 (分) |
|-----------------|--------|----------|----------|
| 0 | — | 39 | 5 |
| 20 | — | — | 弱爆發 |
| 2 | — | 6 | 5 |
| — | KCl 被覆 | 5時間以上 | — |
| 20 | KCl " | — | 發火 |
| 5-10 | KCl " | 1-2 | 緩徐反應 |

即ちこの結果に依れば、Bone と Hill との結果とは異り、誘導期間が全く消失するのでなく唯短くなると云ふのである。

Stacie と Plews⁴⁾ とはエチレンと酸素の混合物にアセトアルデハイドを少量加へても何等

變化を與へないと云ふ結果を出してゐる。そしてアルデハイド自身や、又はその酸化生成物は連鎖反應の傳播や持続に何等影響を與へないと結論してゐる、これは先の Bone と Hill の實驗と反對の結果になつてゐる。

又かゝる緩徐酸化の誘導期間の外にアルデハイドは、ペンタンの酸化反應の際現はれる低温焰生成の誘導期間に対しても影響を持つてゐる。Aivazov と Neumann¹⁰⁾ の實驗結果を示すと第六圖の如く、アセトアルデハイドを加へることによりて、低温焰の誘導期間も又非常に短くなることを示してゐる。これは低温焰の生成に於いても又活性物質の限界濃度が誘導期間の間に生成するものと考へられ、且つその活性物質はアセトアルデハイドと關聯してゐることを示すものである。又かゝるアセトアルデハイド酸化反應の誘導期間に対する影響は低温の場合程著明である。

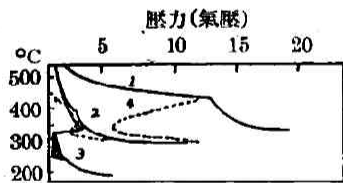


第六圖

iii) 炭化水素爆發領域に対するアルデハイドの影響

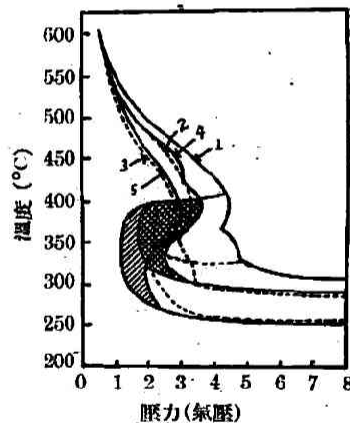
アルデハイドは炭化水素の酸化反應の誘導期間を短くするのみならず、又其の爆發領域を非常に變化さす。例へば Townend¹¹⁾ の實驗に於いて、第七圖の曲線 1 はエタン-空氣のみの爆發領域であるが、それに 1% のアセトアルデハイドを加へると、4 の如く著しい變化を與へ 350°C 附近に於いて負溫度係數を持つ様になる。2 はエチルアルコールの場合であるが、それに 1% のアルデハイドを加へた時は、點線で示す如く變化する。3 はアルデハイド自身の爆發領域で、斜線で閉じた部分は低温焰の生ずる範圍である。

第八圖はプロパン-空氣¹²⁾ の混合物の場合で、同様な影響



第七圖

が見られる。曲線 1 は 7.5% のプロパン-空氣混合物の爆發領域、2 と 3 は 1% 及び 2% のプロピオニツクアルデハイドを加へた場合、4 と 5 は 1% 及び 2% の



第八圖

アセトアルデハイドを加へた場合である。斜線は低温焰の生成を示す範圍である。

何れの場合でもアルデハイドを加へた時は、加へない場合よりも低い温度及び低壓で爆發を起す。

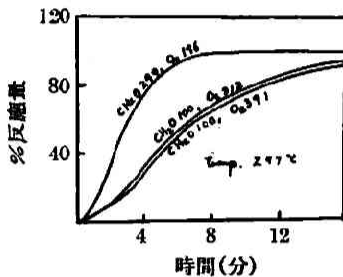
以上の實驗結果よりして、炭化水素の爆發又は酸化反應に対しては、アルデハイドが種々な關聯を有してゐることは明らかである。故に炭化水素の酸化反應を知るためにはアルデハイド自身の酸化に關する知識が必要缺くべからざるものである。以下これに關聯する低級アルデハイドの酸化反應に就いて紹介する。

[III] フォルムアルデハイドの酸化反應

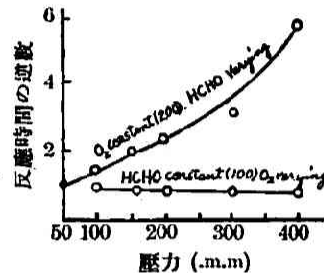
フォルムアルデハイドの酸化反應に對しては Bone¹³⁾, Fort 及 Hinshelwood¹⁴⁾, Spence¹⁵⁾ 及び、最近では Style¹⁶⁾ 等の實驗がある。之等の實驗に於いて一致してゐる點を列擧すると、

i) 炭化水素の場合の如く長い誘導期間が見られないこと。一例を示せば、第九圖の如くである。

ii) 又第九圖で見られる如くフォルムアルデハイドの濃度の増加は非常に反應を促進させるが、酸素の壓の影響は餘り著しくない點で、この例は第十圖及び第四、第五表に明瞭である。



第九圖



第十圖

第四表

{ CH₂O 200 m.m.Hg
容積 161 ml
溫度 317°C

| O ₂ 壓 (m.m.) | dp/dt |
|-------------------------|-------|
| 14.1 | 5.5 |
| 25.5 | 6.5 |
| 29.0 | 6.5 |
| 53.5 | 6.8 |
| 57.6 | 5.8 |
| 102.1 | 6.0 |
| 288.5 | 7.0 |

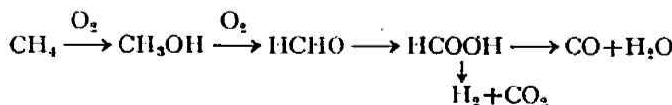
第五表

{ O₂ 200 m.m.Hg
容積 161 ml
溫度 317°C

| CH ₂ O 壓 (m.m.) | dp/dt | dp/dt* (calc.) |
|----------------------------|-------|----------------|
| 39 | 0.02 | 0.04 |
| 90 | 1.0 | 1.0 |
| 109 | 2.0 | 1.9 |
| 116.5 | 2.5 | 2.4 |
| 128.7 | 2.5 | 3.2 |
| 190 | 8.0 | 8.9 |
| 223 | 15.0 | 13.2 |
| 283 | 29.0 | 19.6 |

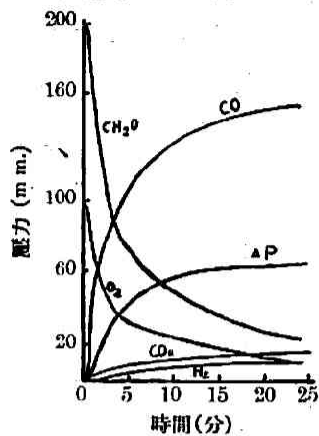
iii) 次にかゝる反應に對する表面の影響であるが、Askey¹⁷⁾ は石英粉末で充填した容器では、反應は非常に遅いことを見出し、Fort 及 Hinshelwood は又石英球で充填した場合は 297°C でも反應は殆んど進行しないことを見出した。Style は非炭化水素で處理した場合には抑制され、水銀の存在では反應は非常に速くなることを見出してゐる。

Bone¹⁸⁾ はメタンの酸化の場合に、



なる機構を呈出してゐる。フォルムアルデハイドの酸化の生成物は CO, H₂O が主で、CO₂ は餘り出來ないが、蟻酸はフォルムアルデハイドが酸化される様な温度では安定であるから、實

際はこの機構よりももつと複雑な反應が起つてゐると想像される。此の關係は第十一圖に示す。反應中の壓力變化は ΔP の曲線に示すが、其間の反應物質及び生成物の關係は圖の如く



第十一圖

第六表 反應管徑の影響

CH_2O 200 m.m.Hg
 O_2 100 m.m.Hg
 溫度 317°C

| 管徑 (m.m.) | 容積 (ml.) | Δp |
|-----------|----------|------------|
| 充 填 | 32.4 | — |
| 1 | 3.4 | — |
| 2 | 7.2 | -71.5 |
| 4 | 39.0 | 37.3 |
| 球 形 | 161.0 | 65.6 |

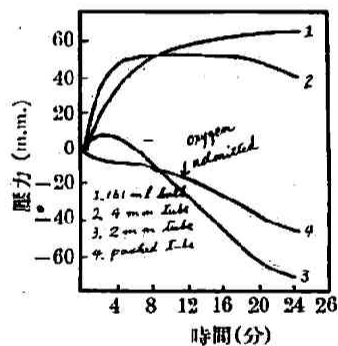
複雑である。表面の影響に就いて Spence¹⁹⁾ のやゝ定量的な結果は第六表の如くで、充填せる管や細管の場合には殆んど 壓力變化を認められなかつたり、又壓力減少を起す様な場合もある。然し壓力變化がなくても何等かの變化が起つてゐることは明らかで、Spence の第十二圖に示す實驗はその一例である。

フォルムアルデハイドの酸化反應に對しては次の如き二様の反應様式が考へられる。



(1)式では壓力増加が起り、(2)式では壓力の變化がない。

硝子で充填した場合には、(2)式の反應が主として起り、(1)式の反應は餘り起らないと考へられる。第十二圖に於ける二つの實驗では反應の結果生成した水が硝子に吸着されたと考へると、その量は水の全壓の 191.5m.m.Hg 中 90.8m.m. 即ち 47%が吸着されたことになる。4の曲線で充填した管での吸着は53%である。然るに徑 2m.m.の管での曲線3では53.5%の水が吸着されることになり、充填した場合よりも以上に水が吸着される様なことは考へられないから 壓力減少の原因に對して、他にフォルムアルデハイドの重合を考へるべきである。



第十二圖

iv) 酸化反應に對する溫度の影響

溫度の影響に對する Fort 及 Hinshelwood 並びに Spence の結果を第七表に示す。

Fort 及 Hinshelwood の表は半減期を、Spence は初速度で比較してゐる。活性化エネルギーとしては前者は 20.6 Kcals. Spence は半減期に依る方法は不正確なりとして、初速度の溫度係數より 17.6 Kcals. を與へてゐる。

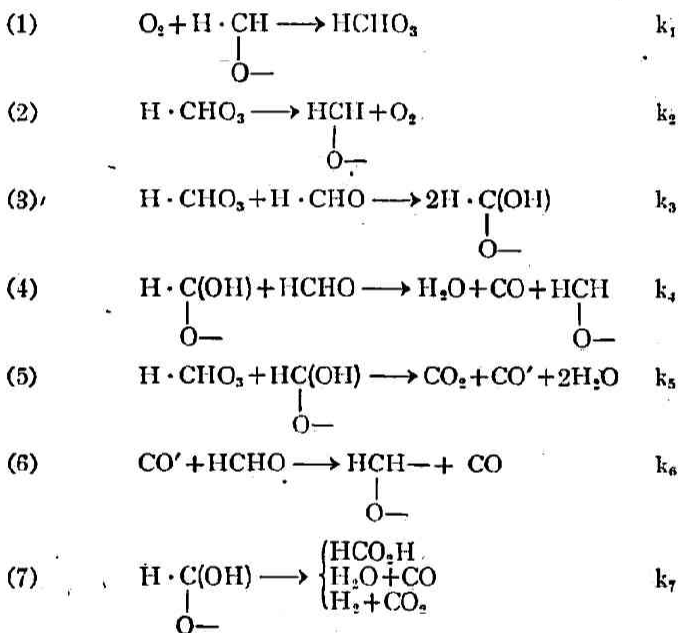
v) 反應動力學及び反應機構

Spence は以上の結果よりして、Bäckström²⁰⁾ の液相に於ける反應を參考にして、次の機構を提出した。

第七表 温度の影響

| $\begin{cases} \text{CH}_2\text{O} & 100 \text{ m.m.Hg} \\ \text{O}_2 & 200 \text{ m.m.Hg} \end{cases}$ | | $\begin{cases} \text{CH}_2\text{O} & 200 \text{ m.m.Hg} \\ \text{O}_2 & 100 \text{ m.m.Hg} \end{cases}$ | |
|---|-------------|---|-------------|
| 温度 (°C) | t (半減期) (分) | 温度 (°C) | dp/dt (初速度) |
| 337 | 2.6 | 277 | 5.0 |
| 327 | 3.4 | 297 | 8.0 |
| 307 | 6.2 | 327 | 13.0 |
| 297 | 8.4 | 337 | 18.5 |
| 287 | 11.3 | | |

E=20.600 Kcal. (Fort and Hinshelwood) E=17.600 Kcal. (Spence)



上の機構より次の parabolic equation が得られる.

$$-d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = k'[\text{CH}_2\text{O}]^2 - k''[\text{CH}_2\text{O}] + k'''$$

ここに

$$\begin{aligned}
 k' &= 3k_3k_4/k_5 \\
 k'' &= 4k_3k_7/k_5 \\
 k''' &= k_3k_7^2/k_4k_5.
 \end{aligned}$$

この式に実験値を代入して

$$-d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = 1.17 \times 10^{-4}[\text{CH}_2\text{O}]^2 - 9.21 \times 10^{-2}[\text{CH}_2\text{O}] + 1.9395.$$

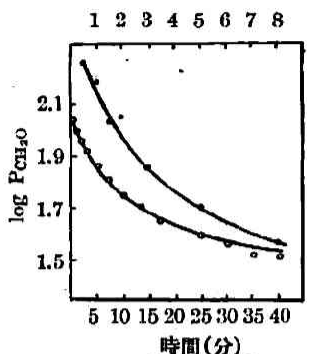
積分型は,

$$t = 81.55 \tan^{-1} x / [9.545 \times 10^{-2} a(a-x) + 3.755(2a-x) + 158.1]$$

この式より計算した値を第五表に並記した, 両者は満足な一致を示すものと考へられる.

ここに a はアルデハイドの初壓, x はアルデハイドの減少壓, t は時間(分)である.

Snowden と Style はフォルムアルデハイドの吸収スペクトルの濃度から, アルデハイドの濃度を定めてフォルムアルデハイドの酸化反應を行つた. フォルムアルデハイドの減少の速度は次式で表はしうる.

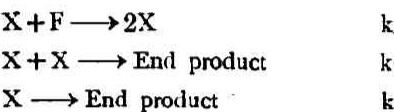


- Spence $K=4.4 \times 10^{-3}$ $C=20$ (上)
- Snowden $K=1.42 \times 10^{-3}$ $C=20$ (下)

第十三圖

$$dF/dt = KF(F-C)$$

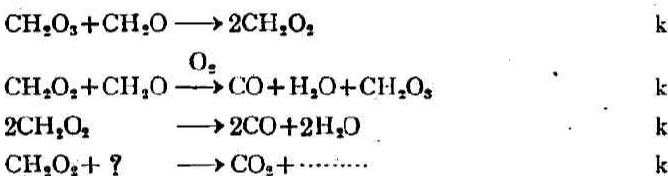
F はアルデハイドの濃度を, K 及び C は恒数である. この式は次の機構から誘導しうる.



こゝに X は壁で一次的に生ずる活性な過酸化物である. 此式を圖に示すと第十三圖の下の曲線で點は實驗値である. 上の

曲線は Spence の實驗結果を参考に並列した.

生成物が CO, H₂O と少量の CO₂ であること, CO₂ が (3) の式で生成すると假定して, 次の如き機構を呈出してゐる.



上の機構に於いて, 中間生成物の平衡濃度を假定すれば, 次式が誘導し得るのである.

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k_2^2}{k_3} F \left(F - \frac{k_4}{k_2} \right) = KF(F-C)$$

こゝに

$$K = \frac{k_2^2}{k_3}, \quad C = \frac{k_4}{k_2}$$

である. 但し H₂ 及び HCOOH の生成は無視してゐる. 又 CO₂ の生成は次式で表はしうる.

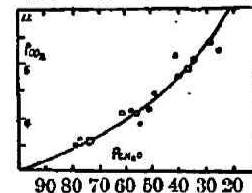
$$(CO_2) = \frac{k_4}{2k_3} \log_2 \left(\frac{F_0}{F} \right) = \frac{C}{2} \log_2 \left(\frac{F_0}{F} \right)$$

依つてアルデハイドの酸化反應の速度から得た C と, CO₂ の生成より計算した C とを第八表で比較したるに餘り好い一致は得られなかつた. 速度よりする値は, C_(CO₂) より約 2 倍大である.

第八表

| CH ₂ O | O ₂ | 温度 | HCOOH | K × 10 ⁻³ | C (速度) | C _(CO₂) |
|-------------------|----------------|-----|-------|----------------------|--------|-------------------------------|
| 200 | 100 | 317 | — | 4.4 | 20 | 15 |
| 100 | 60 | 291 | 5.3 | 0.51 | 23 | 17.5 |
| 100 | 100 | 291 | 11.1 | 1.20 | 29 | 15.5 |
| 100 | 150 | 291 | 19.0 | 4.1 | 16 | 9.5 |
| 100 | 150 | 291 | 18.3 | 4.3 | 14 | 9.3 |
| 100 | 120 | 300 | 3.9 | 0.93 | 30 | 10.2 |

180 140 100 60 20



○ Spence (L)

第十四圖

然し型的には、 CO_2 生成量は上式でよく表はし得られ、それは第十四圖に示される。黒點は Spence の結果である。

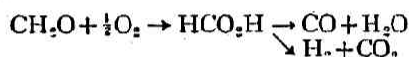
事實反應はかかる機構以上に複雑であることは K の値が一致しないことよりも分る。C は恐らく接觸反應の速度恒數を含んでゐるから、實驗條件によりて非常に變化するのはむしろ當然であると考へるべきである。

vi) Norrish と Carruthers²⁰⁾ とは $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ の光化學的酸化を研究してゐる。その結果を圖で示すと第十五圖の如く速い壓力減少が起る。

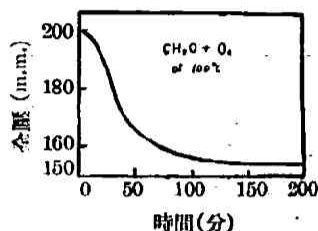
100m.m. $\text{CH}_2\text{O} + 100\text{m.m. O}_2$ の混合物で溫度は 100°C の場合 46m.m. の壓力減少が起り、116分間の照射の後に生成物を分析すると、

| | |
|----------------------------------|-----|
| HCOOH | 45% |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ | 20% |
| $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ | 3% |
| CH_2O の重合 | 32% |

なる如き結果が得られてゐる。依つて光酸化の機構は



と考へてゐる。この酸化反應の量子收率は 9.0 である。猶光酸化の機構に就いては後にアセトアルデハイドの場合に更に述べることにする。



第十五圖

[IV] アセトアルデハイドの酸化反應

i) 器壁の接觸作用。

アセトアルデハイドの酸化反應は少くとも二つに大別し得る。一つは比較的低温で $60 \sim 150^\circ$ の間で起る反應で、生成物は Peracetic acid, CO_2 等である。

フォルムアルデハイドの場合と反對に表面の増加によつて反應はむしろ促進される。又 KCl で反應容器を處理すると反應を促進する。又反應容器の新しい間は多少誘導期間が見られるが、使用するに従ひだんだん短くなり、遂には誘導期間がなくなる。容器をよく洗滌するか又充分排氣すると再びこの影響が現はれて来る。

此の反應は高温では却つて減少し、事實充分充填した容器での酸化反應の速度は $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の間で速度は最大²¹⁾となり、より高温では減少する。もう一つの反應型式はもつと高温で起る氣相連鎖反應で生成物は CO , H_2O , 其の他低級アルデハイドである。容器壁の影響は第九表に示す Peace²²⁾ の實驗によく表はされてゐる。

第九表

A. 硝酸溶液にて洗滌せる空の球

| 溫度 | アルデハイド | O_2 | O_2 (used) | $-\Delta p$ | t_{10-60} (分) |
|------|--------|--------------|---------------------|-------------|-----------------|
| 99.9 | 260 | 254 | 156 | 156 | 36.2 |
| 99.8 | 483 | 249 | 243 | 239 | 10.2 |
| 99.6 | 253 | 479 | 150 | 152 | 34.2 |
| 99.8 | 249 | 244 | 109 | 106 | 37.0 |
| 99.6 | 261 | 247 | 152 | 150 | 28.6 |

B. 充填せる球

| | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|------|
| 98.9 | 254 | 289 | 128 | 116 | 10.9 |
| 99.0 | 283 | 166 | 126 | 134 | 6.3 |
| 99.0 | 141 | 267 | 78 | 75 | 20.4 |
| 99.0 | 280 | 278 | 136 | 141 | 5.4 |

C. KCl 處理せる空の球

| | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|------|
| 100 | 258 | 247 | 189 | 138 | 5.1 |
| 99.9 | 258 | 117 | 100 | 120 | 3.6 |
| 99.7 | 130 | 249 | 63 | 68 | 12.5 |
| 99.8 | 262 | 246 | 86 | 125 | 3.4 |

D. 硝酸溶液にて洗滌せる空の球

| | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|
| 119.9 | 208 | 207 | 153 | 146 | 15.0 |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|

壓力の減少が 10m.m. から60m.m. に要する時間を以つて比較した。充填や KCl の處理で促進されるが、HNO₃ で洗滌すると再び速度は遅くなる。然るに Peace は充填によりて表面が、10~20 倍になるのに速度はその割合で増加せず3~4倍に増加するのみで、これは不均一系の反應のみならず又氣相系の反應の存在を暗示するものとしてゐる。

ii) 反應機構と反應動力學。

Bodenstein²⁰⁾ はかゝるアセトアルデハイドの比較的低温で起る酸化反應速度を次式で表はしてゐる。

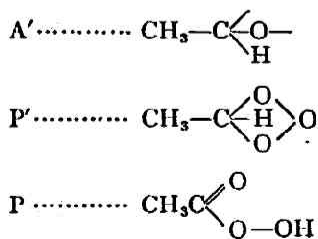
$$\frac{d(P)}{dt} = \frac{k_1 k_4 (A)^2}{k_5 (O_2) + k_6}$$

即ち Pemetic acid (P) の生成の速度はアルデハイドの濃度の自乗に比例し、酸素によりて抑制される。

この速度式を誘導するために、Bodenstein は次の諸反應を假定してゐる。

- (1) A → A' k₁
- (2) A' + O₂ → P' k₂
- (3) P' → A' + O₂ k₃
- (4) P' + A → P + A' k₄
- (5) P' + O₂ → P + O₂ k₅
- (6) P' + wall → P k₆

こゝに



速度恒数は上の速度式と共通である。先づアルデハイドが一次的に活性化され(1), O_2 と反應して活性中間體 P' を作り(2), P' は新しいアルデハイドを作用して, 生成物 P と新しい A' を作り連鎖が傳播されて行く(4). P' は器壁で失活して生成物を生ずるが(6), 又氣相で O_2 と衝突(5)しても失活する。このため速度式中に O_2 による抑制作用が現はれるのである。

アセトアルデハイドの酸化反應はその他 Hatcher²⁷⁾, Steacie, Howland, Peace²⁸⁾ 等に依りて研究されてゐる。Steacie の結果は Bodenstein のとは多少異なり, 反應速度はアルデハイドの濃度の 1.7 乗に比例し, 酸素濃度には無關係である。これは反應容器の表面の状態によるのであつて, 容器の新しい間は誘導期間を示すが, 實驗を繰返すと徐々に速度が増加する傾向が見られる。Peace の結果もアルデハイドの濃度の自乗に比例し, 酸素の濃度には無關係である。此の實驗例を示すと, 第十表の如くである。

第十表 (Peace)

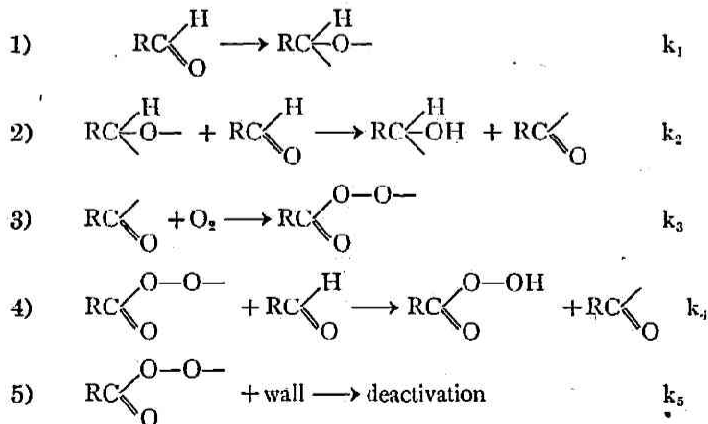
| 温 度 | アルデハイド | O_2 | $-dp$ | t_{10-60} (分) |
|-------|--------|-------|-------|-----------------|
| 119°C | 204 | 307 | 151 | 11.5 |
| | 205 | 205 | 146 | 10.9 |
| | 208 | 104 | 97 | 10.9 |
| | 310 | 208 | 192 | 4.8 |
| | 205 | 205 | 146 | 10.9 |
| | 103 | 204 | 61 | 65.2 |

此の結果は次式で表はし得る。

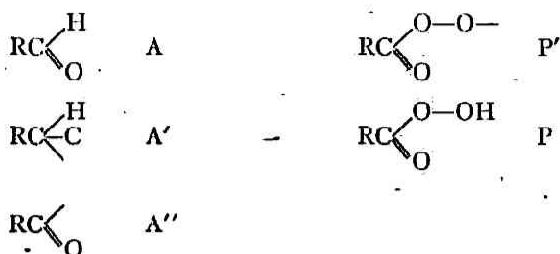
$$\frac{d(P)}{dt} = k(A)^2$$

P 及び A はそれぞれ Peracetic acid 及びアルデハイドの濃度を表はす。酸素に依る抑制作用は全く見られない。

Ubbelohde は溶液中に於けるアセトアルデハイドの酸化反應に對する Bäckström²⁹⁾ の機構が氣相に於いても亦成立つとし, 次の如き $RC \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ なるアルデハイド基を假定した。



此處に於いて,



とせば、平衡状態に於いては次の関係が成立する:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A]}{dt} &= 0 & \frac{d[A']}{dt} &= 0 & \frac{d[P']}{dt} &= 0 \\
 [A'] &= \frac{k_1}{k_2}; & [A''] &= \frac{k_1 k_3 [A] + k_1 k_4 [A]^2}{k_3 \cdot k_5 [O_2]}; & [P'] &= \frac{k_1 [A]}{k_5} \\
 \frac{d[P]}{dt} &= k_4 [P'] [A] = \frac{k_1 k_4 [A]^2}{k_5}
 \end{aligned}$$

かくして、Steacie 等の実験結果に一致する如き酸素壓に無関係な速度式を誘導し得る。

又 Nonish, Carruthers, Bowen, Tietz²⁰⁾ 等のアルデハイドの光化学的酸化の場合に於いても O₂ に依る影響はないといふ結果になつてゐる。例へば Bowen, Tietz の結果を第十一表に示

第十一表

| アルデハイド(%) | y | O ₂ (%) | y |
|-----------|-------|--------------------|------|
| 6.9 | 0.83 | 24.1 | 40.2 |
| 14.6 | 1.79 | 34.2 | 39.0 |
| 28.1 | 3.69 | 41.5 | 39.0 |
| 42.9 | 5.48 | 47.8 | 34.8 |
| 56.6 | 7.50 | 53.3 | 35.0 |
| 71.4 | 9.53 | 62.3 | 35.7 |
| 85.4 | 11.07 | 74.0 | 36.4 |
| 100.0 | 13.34 | 100.0 | 38.3 |

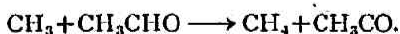
すと、光はバイタグラス (>2900Å) 又は鹽素-臭素 (2900~2465 Å) で濾光した場合で、瓦斯の流速は 7000立方種/時、露光の時間は15分、反應した瓦斯を KI 溶液に通し、生成した過酸化物に依りて遊離せる I₂ を N/100 Na₂S₂O₃ 溶液で滴定 (y) した。実験結果より、過酸化物生成の速度は、

$$\frac{d(AO_2)}{dt} = k\sqrt{I} (A).$$

アルデハイドの濃度に比例し、吸収した光量 (I) の平方根に比例する。連鎖の長さは約1000の程度で、Nonish の結果の9~10 とは大いに異つてゐる。Rollefson²¹⁾ は之に對して、吸収された光量子の一部のみが連鎖を傳播するものとして、連鎖の長さは量子收率よりも大であるとしてゐる。アルデハイド酸化の機構に就いては、猶 Lewis²²⁾ と von Elbe は Leermaker²³⁾, Rollefson²⁴⁾ の光分解の結果より次の如き機構を出してゐる。アルデハイドは光を吸収して先づ解離し、

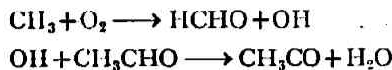


酸素が存在しなければ

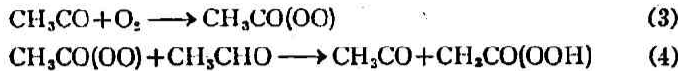


この反應は高温では一層速く Rollefson²⁵⁾ の實驗に於ては 300° で約 200~300, 350° で約700の量子收率を示してゐる。

O₂ の存在するときは、



CH_3CO が chain carrier となりて、



で連鎖破壊は次の二分子反應である。

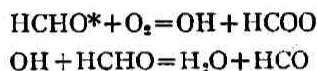


生成物は Diacetyl peroxide である。平衡状態に於ける Peracetic acid の生成の速度は、

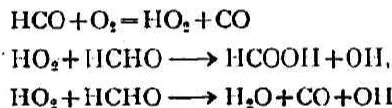
$$\frac{d(\text{CH}_3\text{CO}(\text{OOH}))}{dt} = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \sqrt{I} (\text{CH}_3\text{CHO})$$

にて示され、此の結果は Bowen, Tietz の實驗結果とよく一致する。

フォルムアルデハイドの場合は光に依りて直接解離せず先づ光化学的に勵起されたフォルムアルデハイドが O_2 と反應し、



これより連鎖反應となりて、

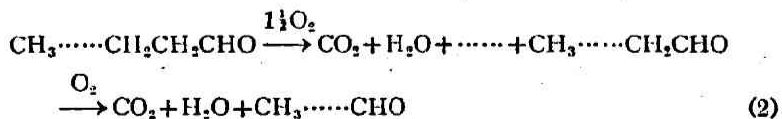
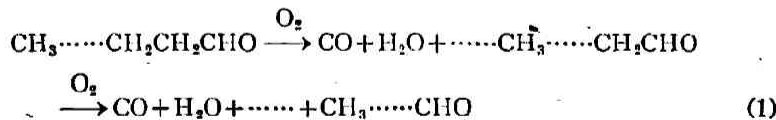


低温度では CO よりも HCOOH の生成が多いから、次式の如き HCOOH を生ずる反應が主に起ると考へる。



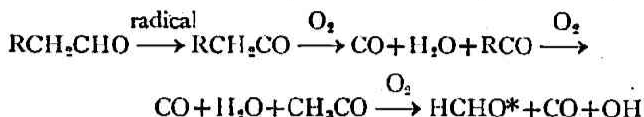
此の反應は三重衝突でなくて、 HCHO の重合による $(\text{HCHO})_n\text{HCO}$ なる重合體と O_2 との反應と考へる。高温では先の CO を生ずる反應が主に起るものと考へられる。

かゝる光化学的酸化はアセトアルデハイドの高温に於ける氣相系連鎖反應に對應するものと考へられ、高温に於いては過酸化物で止らず更に分解して、生成物は CO , H_2O 及びより低級なアルデハイドへの degradation が起る。



(1) 式の反應が連鎖反應で、(2) 式が表面反應で器壁やガラス充填に依りて CO の生成が妨害される。(1) 式は低温での光化学的酸化反應に對應するもので、高温では過酸化物は安定でなく更に RCO , CO , H_2O 等に分解し、中間生成體である低級アルデハイドは捕獲されない。然

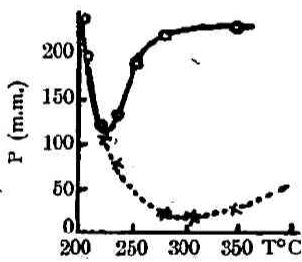
し此の場合も HCHO の生成は見られるから、(1)式は次の如く書きかへ



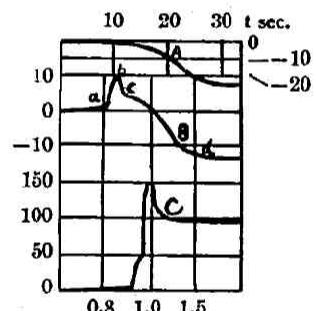
かゝる最後の段階のフォルムアルデハイドの生成は 110 Kcal の發熱を作ふ。即ち中間體として止る暇なく急激にフォルムアルデハイド迄分解する。この際發するエネルギーは、アルデハイドや炭化水素の高温酸化の際の發光現象のエネルギー源として説明するのに適當してをり、且つかゝる發光の際は必ずフォルムアルデハイドの生成を伴ふことは先に述べた如くであるが、かゝる事實は上の酸化機構に對する一つの裏書をなすと考へられる。アセトアルデハイドの酸化の際に生ずる低温焰に就いては Aivazov と Neumann³⁶⁾ の興味ある研究があるから次に紹介する。

iii) アセトアルデハイドの酸化反應に於ける低温焰の實驗.

アセトアルデハイドと酸素との混合物を豫め 200°C~400°C に熱した管中に導入すると、或る誘導期間を経たる後低温焰を生じ壓力の増加を作ふ變化が起る。かゝる焰の生ずる領域を第十六圖に示す。圖に於いて實線は高温焰の領域を示し、點線は低温焰の領域を示す。或る壓力以上では高温焰生成に對する温度上限が存在する。



第十六圖



第十七圖

各領域に於ける壓力變化の模様を第十七圖に示す。曲線 A は低温焰領域外の場合であつてやゝ緩慢な壓力の減少が起る。曲線 B は低温焰領域内の場合であつて、或る誘導期間の後に急に壓力の増加が起り、低温焰を起したる後冷却による壓力減少がある。然る後遅い壓力減少を作ふ酸化反應が之に續く。曲線 C は低温焰と高温焰の二段域と呼ばれる場合で、或る誘導期間の後低温焰を生じ、續いて高温焰を起し大なる壓力増加が起る。

低温焰生成の誘導期間の温度及び壓力に對する關係は次式に示される。

$$\tau_1 e^{-\tau/T} = \text{const.}$$

τ_1 は低温焰生成の誘導期間を、T は温度、 τ は恒數でアセトアルデハイドに對しては 24000 の値を示す。又壓力に對しては、

$$(p - p_0)^n \tau_1 = \text{const.}$$

で p は全壓を、 p_0 は低温焰を生ずる限界壓である。かゝる關係はベンタンの場合に見出されたのであるが、アセトアルデハイドの場合にも當てはまり、 $n=1.2$ の値である。

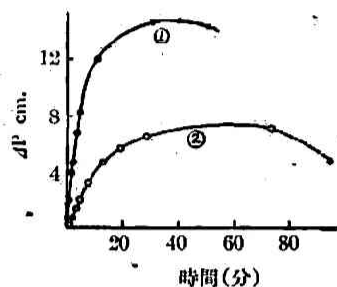
[V] プロピルアルデハイドの酸化反應

プロピルアルデハイドの酸化反應は、アセトアルデハイドの場合と同様に考へられ、Stacie²⁷⁾, Hatcher, Rosenberg の實驗を紹介する。實驗は 120°~170° の範圍で行なはれた結果を第十二表に示す。

反應に依る壓力變化はアルデハイド壓の約70%の減少を起す。後に少しく壓力増加を起す。

第十二表

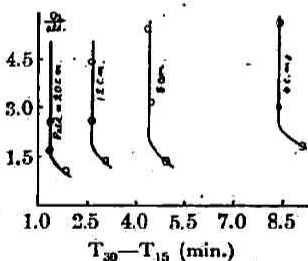
| 反應溫度 | O ₂ /ald. ratio. | アルデハイドの初分壓 (cm.) | 最大壓力減少 (%) |
|-------|-----------------------------|------------------|------------|
| 150.8 | 2.52 | 20.00 | 73 |
| 150.8 | 1.05 | 20.00 | 69 |
| 150.8 | 4.39 | 12.00 | 74 |
| 150.8 | 1.36 | 12.00 | 71 |
| 150.8 | 1.01 | 8.35 | 70 |
| 150.8 | 1.06 | 9.40 | 68 |
| 150.8 | 0.90 | 8.35 | 63 |
| 150.8 | 0.76 | 8.75 | 52 |
| 150.8 | 1.23 | 5.65 | 63 |



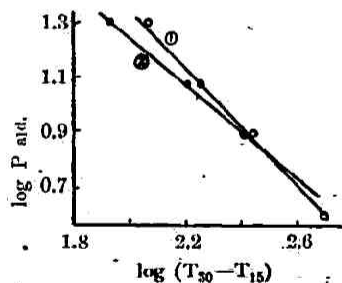
第十八圖

第十八圖に於いて、(1)アルデハイド 20.0cm. 酸素 50.4cm. (2)はアルデハイド 9.7cm. 酸素 38.8cm. で溫度は何れも 150.8°C の場合の壓力の減少及び後に起る壓力増加の模様を示す。

アルデハイドの種々の濃度に対する酸素の影響は第十九圖に示され、O₂/ald. の比が2以上の場合には、速度は酸素の濃度には無關係になる。酸素が之より少ない場合には、速度は小になる。縦軸には O₂/ald. の比を、横軸には壓力減少が15%より30%になるに要する時間を取つてゐる。



第十九圖

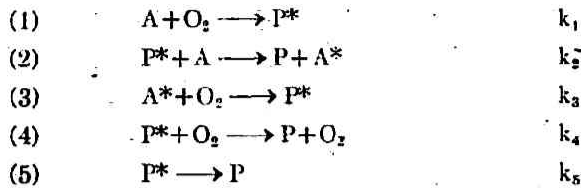


第二十圖

第二十圖は酸素壓一定の場合、アルデハイドの濃度の影響を見た。此の直線の傾斜から速度はアルデハイドの濃度の 1.8~2.1 乗である。故に酸素の餘り少くない限り、反應速度は次式で示し得る。

$$\frac{-d[C_2H_5CHO]}{dt} = k[C_2H_5CHO]^2$$

アルデハイドの減少速度はアルデハイドの濃度の自乗に比例し、酸素壓には無關係である。Stacie²⁹⁾ は酸素に依る抑制作用を示す項を含まぬ式を誘導する爲に、アルデハイドが一次的に活性化される代りに、(1)式の如く二分子反應の初期反應を假定した。其の機構は



中間生成物の平衡濃度を假定に入れて,

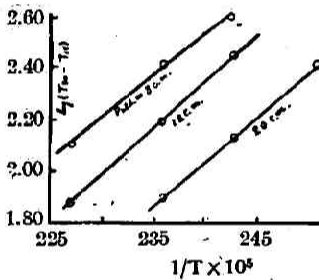
$$\begin{aligned} \frac{-d(A)}{dt} &= k_1(A)(O_2) + k_2(P^*)(A), \\ &= k_1(A)(O_2) + \frac{k_1 k_2(A)^2(O_2)}{k_4(O_2) + k_5} \end{aligned}$$

k_5 の器壁作用を $k_4(O_2)$ に対して無視し, 且連鎖分岐を表はす反應(第一項)を連鎖傳播(第二項)に対して無視して,

$$\frac{-d(A)}{dt} = \frac{k_1 k_2(A)^2}{k_4}$$

なる結果を得て居る.

第二十一圖はアルデハイドの壓力が 20, 12, 8cm. の三つの場合の $(T_{30} - T_{15})$ と絶対温度の逆数 $(1/T)$ との関係で, 見掛上の活性化熱は 15.4 Kcal. である.



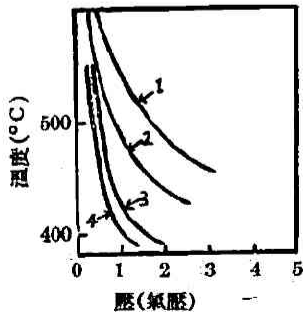
第二十一圖

猶プロピルアルデハイドと酸素との系に於いては何等爆發限界の如きものは認められず, 温度やアルデハイドの濃度を増しても, 速度が増加するのみで, 不連続な爆發現象は起きないといふ結果になつてゐる.

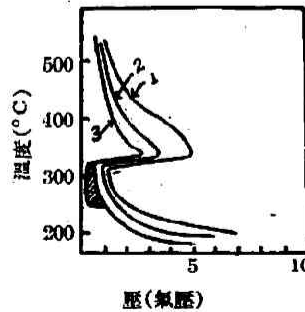
然るに Kane, Chamberlein, Townend²⁰⁾ は高壓に於いて爆發限界を測定してゐる. その結果を簡単に紹介する.

第二十二圖に於いて, 曲線 1 はフォルムアルデハイドと空氣の 8% 混合物, 曲線 2 は同じく 16%, 曲線 3 はフォルムアルデハイドと酸素との 8% 混合物の場合, 曲線 4 は同じく 16% の場合で, フォルムアルデハイドの際は, 曲線に屈曲が現はれない.

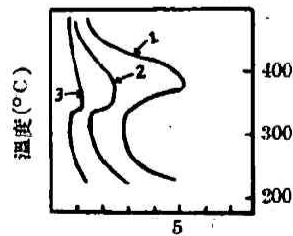
第二十三圖に於いて曲線 1, 2, 3 はそれぞれアセトアルデハイドと空氣との混合物 5, 7, 10% の場合であつて, 10% 混合物の始めの部分で低温焰(斜線をせる部分)を發する. 更に爆發領域曲線は 330°C で強い負温度係数を持つてゐる.



第二十二圖



第二十三圖



第二十四圖

第二十四圖に於いて曲線 1, 2, 3 はそれぞれプロピルアルデハイドと空氣との混合物 3%, 5%, 10% の場合の爆發領域で、アセトアルデハイドと同様な曲線に屈曲を持つ特性をそなへてゐる。

〔VI〕 結 論

低級アルドハイドの氣相に於ける酸化反應は、その機構は未だ充分に盡されては居らぬ。特に中間生成物又は最終生成物が多種多様に互ること、器壁の影響が強く且つ其の接觸作用の性質が充分知られて居らぬこと、及び短生命の活性な中間生成物を捕獲し得ない等の困難が多くある。

然しフォルムアルデハイドの酸化反應では、CO が生成し壓力増加を起し、且つ parabolic law に従ふ速度式が興へられ、アセトアルデハイドの場合には、酸化反應は二種あり、一つは比較的低温に於いて起る、器壁の影響強く、且壓力の減少を伴ふ反應と、他は氣相均一系連鎖反應である。反應速度は大體アルデハイドの濃度の自乗に比例し、酸素壓には無關係か、又は壁の状態等によりて酸素の抑制作用を受ける。猶プロピルアルデハイドの場合は、アセトアルデハイドと大體同様な結果が得られてゐる。

文 獻

- 1) Jost, W., *Explosions und Verbrennungs Vorgänge in Gasen*. S. 373.
- 2) Lewis, B. and von Elbe, G., *Combustion flames and Explosions of Gases*. P. 80.
- 3) Kowalsky, Sadownikow and Tschirkow, *Phys. Z. (U.R.S.S.)* 1, 451 (1932).
- 4) Bone, W. A. and Gardner, J. B., *Proc. Roy. Soc., A*, 154, 297 (1936).
- 5) Slotin, L. and Style, D. W. G., *Trans. Farad. Soc.*, 35, 420 (1939).
- 6) Bone, W. A. and Hill, D. A., *Proc. Roy. Soc. A*, 129, 443 (1930).
- 7) Bone, W. A. and Gardner, J. B., *loc. cit.*
- 8) Pease, R. N., *Chem. Rev.*, 279 (1937).
- 9) Steacie, E. W. R. and Plews, A. C., *Proc. Roy. Soc. A*, 146, 583 (1934).
- 10) Aivazov, B. V. and Neumann, M. B., *Z. physik. Chem. B*, 33, 349 (1936).
- 11) Townend, D. T. A., *Chem. Rev.*, 262 (1937).
- 12) Townend, D. T. A., *ibid.*, 273 (1937).
- 13) Bone, W. A. and Garden, J. B., *Proc. Roy. Soc., A*, 154, 297 (1936).
- 14) Fort, R. and Hinshelwood, C. N., *Proc. Roy. Soc. A*, 129, 284 (1930).
- 15) Spence, R., *J. Chem. Soc.*, 58, 649 (1936).
- 16) Snowden, F. F. and Style, P. W. G., *Trans. Farad. Soc.*, 35, 420 (1939).
- 17) Askey, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 994 (1930).
- 18) Bone, W. A. and Hill, D. A., *loc. cit.*
- 19) Spence, R., *loc. cit.*
- 20) Bäckström, H. L. J., *Z. physik. Chem. B* 25, 99 (1934).
- 21) Snowden, F. F. and Style, D. W. G., *loc. cit.*
- 22) Norrish, R. G. W. and Carruthers, *J. Chem. Soc.*, 1036 (1936).
- 23) Marck and Hahn, *Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Vapour Phase*, 1932.
- 24) Pease, R. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2753 (1933).
- 25) Bodenstein, M., *Z. physik. Chem.*, B 12, 151 (1931).
- 26) Hatcher, W. H., Steacie, E. W. R. and Howland, *J. Canad. Res.*, 5, 648, (1934); 7, 149 (1932).

- 27) Peace, N. R., *loc. cit.*
- 28) Steacie, E. W. R., Hatcher, W. H. and Rosenberg, S., *J. Phys. Chem.*, **38**, 1189 (1934).
- 29) Bowen, E. J. and Tietz, E. L., *J. Chem. Soc.*, 234 (1930).
- 30) Rollefson, G. K., *J. Phys. Chem.*, **41**, 259 (1937).
- 31) Lewis, B. and von Elbe, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 977 (1937).
- 32) Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1537 (1934).
- 33) Rollefson, G. K., *loc. cit.*
- 34) Rollefson, G. K., *J. Chem. Phys.*, **8**, 99 (1940).
- 35) Aivazov, B. V. and Neumann, M. B., *Acta Physicochem. U.R.S.S.*, **8**, 617 (1938).
- 36) Steacie, E. W. R., Hatcher, W. H. and Rosenberg, S., *loc. cit.*
- 37) Kane, G. F., Chamberlein, E. A. C. and Townend, D. T. A., *J. Chem. Soc.*, 436 (1937).