

物理化学の進歩
第19巻第2,3号 (昭和20年5月)

アセトアルデハイドの酸化反應 冷焰を伴ふ爆發反應に對する添加瓦斯の影響 (III)

八 木 三 郎

〔I〕 緒 言

アセトアルデハイドと酸素との混合瓦斯を加熱反應管に導入したる際温度の低い場合には、緩徐反應が起り、最初全壓が減少し其の極少値を経たる後再び増加し、殆んど初壓に等しくなつて反應は終了する。此の反應はアセチルハイドロパーオキシドの如き過酸化物が生成蓄積し、且つ同じ温度に於いて分解する連鎖反應である。而して此の際生成する過酸化物Xの量の變化は時間tに對して次の如き式¹⁾で示し得る。

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2}(1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

更に温度の高い場合には全壓減少の途中に於いて冷焰を伴つて弱い爆發反應が起る。此の際の混合瓦斯の全壓 p と冷焰の發生する誘導期間 τ との間には

$$(p - p_0) \cdot \tau = \text{const.} \quad (2)$$

なる式にて示し得る關係²⁾がある。此處に p_0 は冷焰の發生し得る混合瓦斯の壓下限界である。然るに此の式は (1) 式に於いて過酸化物 X が其の際の反應温度に於いてある限界量 X_c 蓄積するに要する時間を τ と置くことにより誘導し得た。此の冷焰の發生する機構を知る上に於いて種々なる瓦斯を添加したる際の影響を見ることが一つの有力な手段となり得る。而して反應瓦斯に對して不活性添加瓦斯として H_2O 及び N_2 を、活性と考へられる添加瓦斯としてエチルアルコール及び反應生成物たる醋酸を添加したる際の影響を見た。

〔II〕 實驗裝置及び方法

實驗裝置及び方法は第二報の場合と全く同様である。N₂ 瓦斯としては、空氣を濃硫酸及び飽和苛性曹達にて洗滌し、無水磷酸で乾燥したものを用ひ、それに所要量の精製酸素を加へて用ひた。エチルアルコール及び醋酸は充分脱水したものを用ひ、トラップに入れたる部分を液態空氣を用ひ固化し、擴散ポンプにて充分空氣を排氣し、瓦斯溜に無水硫酸曹達を入れて、乾燥したるものを使用した。

〔III〕 實驗結果

1) エチルアルコールの影響

- 1) 物理化学の進歩, 八木 18, 77 (昭和十九年)
- 2) 著者第二報, 未發表

アセトアルデハイドと酸素との等量混合瓦斯に 240°C の同一温度に於いて、エチルアルコール蒸気を 1.51%, 3.56%, 7.62%, 10.1%, 14.88% 夫々添加したる物の全壓 p と、其の場合の冷焰發生の誘導期間とを測定した。結果を第一圖に示す。第二報に於いて述べた如く、これらの間には、

$$(p-p_0) \cdot \tau = \text{const.}$$

なる関係がある。アルコールを添加したる場合にも、又 p と $1/\tau$ の間には直線関係が見られた。圖に於いて直線の實線の部分は冷焰が發生する範圍であり點線の部分はその延長で反應としては緩徐反應の領域である(以下各圖共同様)。而してアルコールの添加量の増加するに従つて、同じ全壓では其の誘導期間は著しく長くなり、従つて此の直線は漸次横軸に接近する。此の兩者の間の角の正切 φ の値は第一表 A 第二行の如く減少する。

Table I.

Effect of adding ethyl alcohol and acetic acid. (Reactions at 240°C)

A)	% of Ethyl alcohol	φ	$1/\varphi$
	1.55	0.740	1.35
	3.33	0.412	2.42
	7.62	0.342	2.92
	10.16	0.260	3.85
	14.88	0.143	6.76

B)	% of acetic acid	φ	$1/\varphi$
	0.76	0.684	1.46
	2.77	0.481	2.08
	4.37	0.440	2.27
	8.07	0.302	2.76
	11.56	0.282	3.54

240°C の同一温度に於て醋酸の蒸気を 0.76%, 2.77%, 4.37%, 8.07%, 11.56% を夫々加へたる場合の結果を第二圖に示す。此の場合も亦誘導期間は長くなり、 $1/\tau$ と全壓 p との間には直線関係が見られ、此の直線と横軸とのなす角の正切 φ の値は、醋酸の添加量の増加に従つて著しく減少する。之を第一表 B の第二行に示す。但しエチルアルコールの場合と比較して、醋酸添加量の少い間は醋酸の方がその影響が著しいが、添加量の多い場合にはアルコー

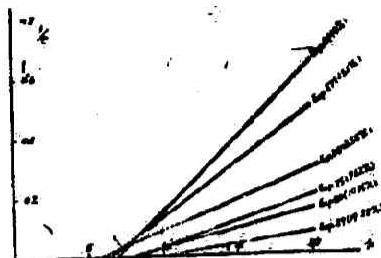


Fig. 1. Effect of adding alcohol vapour. (Reactions at 240°C)

• 而して φ^2 の値は

$$\varphi = k_1' / \sqrt{X_0}$$

にて表はし得る。同一の温度に於いては X_0 は一定である故エチルアルコールの添加によりて、 φ が小になることは k_1' が小になると考へられる。

即ちアセトアルデハイドと酸素よりのパーオキシドの生成速度が小になる。即ちエチルアルコールはアセトアルデハイドの酸化反應を抑制する。

之は Peace⁴⁾ の結果と一致する。然るに φ の値が斯の如く變化するに拘らず、 p_0 即ち冷焰發生の下限界壓は後に述べる如く N_2 瓦斯等の不活性瓦斯を添加したる場合に比して變化が少いことが活性添加物の影響の特徴である。

2) 醋酸蒸氣の影響

3). 第二報に於いて、 $(p-p_0)\tau = \frac{\sqrt{X_0}}{k_1'} = \frac{1}{\varphi}$

4) Peace, R.N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2753~61 (1933).

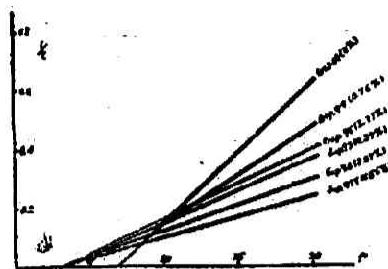


Fig. 2. Effect of adding acetic acid.
(Reactions at 240°C)

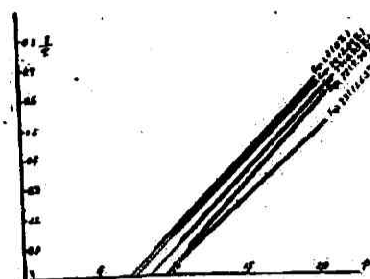


Fig. 3. Effect of adding water vapour.
(Reactions at 240°C)

ルの影響の方が強い結果が見られる。又 p_0 の値は醋酸添加により減少するが、ある濃度以上になると一定の値を示す。

3) 水蒸気の影響

240°C の同一の温度に於いて、水蒸気を、2.44%, 4.73%, 9.74%, 11.63% 夫々添加したる際の結果を第三圖に示す。此の場合も亦同一の全壓に於いては、水蒸気の添加量に従つて誘導期間は長くなる。又 $1/\tau$ と p との間にも同様な直線関係が見られる。然し前二者の場合と著しく異なる點は φ の値は水蒸気添加に依つて殆んど影響を受けず、従つて p と $1/\tau$ の関係圖に於いて各直線は殆んど平行し、唯 p_0 の値が水蒸気の添加量と共に漸次大になる傾向が見られた。

4) 窒素瓦斯の影響

240°C の同一温度に於いて、アセトアルデハイドに空氣及び酸素を加へ、その内 N_2 の含量が 5.65%, 11.5%, 19.36%, 23.5%, 31.6%, 35.9% になる如く混合したる場合の結果を第四圖に示す。此の場合には 3) の水蒸気の場合と同様な結果となる。 $1/\tau$ と p との関係を表

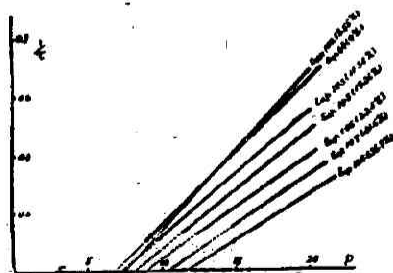


Fig. 4. Effect of adding nitrogen.
(Reactions at 240°C)

はす各直線は殆んど平行に移動する。勿論 N_2 の添加量の大になるにつれ φ の値は漸次小にはなるが、アルコールや醋酸の場合に比して其の影響は非常に小である。又 3) の場合と同様に p_0 の値は漸次大になる。然し水蒸気の場合に比較すれば、其の變化の割合は少い。

之等の關係は既に第二報³⁾ 第六圖に示したる O_2 の含量の變化の場合とよく類似してゐる。 O_2 の場合にも p_0 の値は O_2 の含量と共に大になるが、 φ の値はアルデハイド/酸素の比が 1:0.3 から 1:0.8 の

間は全く一致する。唯酸素の量が極端に少く、1:0.2 以下の場合になつて初めて φ の値も急激に小になつた。

以上の實驗結果を通觀するに、エチルアルコール、醋酸等の如く反應互斯に對して活性と考へられる添加物に於いては、 $1/\tau$ と p との間には添加しない場合と同様に直線關係が見られる。此等直線の φ の値は添加物によりて著しく減少するが、直線の横軸を截る點の値 p_0 は殆んど變化しないか又はむしろ減少する傾向にある。

一方 N_2 , H_2O の如き不活性の添加物に於いては之等の直線は殆んど平行に移動し、從つて φ の値の變化は全くないか又は活性添加物の場合に比して非常に少い。然るに p_0 の値は添加物の量の増加に伴ひ増大する傾向にあり、活性の場合と逆の傾向が見られる。唯兩者何れも同一の全壓に對する誘導期間の値は添加物の量に從つて長くなる。而してエチルアルコールの此の反應に對する抑制作用はエチルアルコール分子が氣相に於いて連鎖を破壊するものとして、Bäckström⁶⁾ は連鎖反應機構より、其の反應速度 v と抑制劑の濃度 C との間には、次の如き關係のあることを示した。

$$v = \frac{k_1}{k_2 C + k_3}$$

此處に k_1, k_2, k_3 は恒數である。今著者の實驗に於いて種々の量のアルコールを添加したる場合の φ の値を見るに、 φ は $k_1/\sqrt{X_c}$ なる故に、同一溫度に於いては $\sqrt{X_c}$ は一定であるから、 k_1' 即ち過酸化物の生成速度に比例するものと考へられる。

從つて φ とアルコールの量 C との間に上の Bäckström の關係が成立するや否やを見るに若し、

$$\varphi \propto \frac{k_1}{k_2 C + k_3}$$

なる關係があるなれば、此の式を變形して、

$$1/\varphi \propto \frac{k_2}{k_1} C + \frac{k_3}{k_1} = AC + B$$

なる形にて表はし得る。此處に A, B は恒數である。從つて $1/\varphi$ と C との間に直線關係があるべきである。第一表第一行には濃度を%で、第三行には $1/\varphi$ の値を示す。第五圖 A に於いて、縦軸に $1/\varphi$ を横軸に濃度(%)をとるに、測定された點は明らかに直線關係にて示される。從つて此の場合 Bäckström の式が成立する如く見られる。

然し此の關係は次の如くにも考へられる。即ちアセトアルデハイドの反應の初期は、器壁で起る接觸反應である。依つてエチルアルコールの器壁への吸着がアルデハイドに比して強いものとして、エチルアルコールの吸着により反應の活性中心の一部を覆ふものと考へれば、 $240^\circ C$ なる故に、吸着は Langmuir の式に從ふ單分子層のものとして、被毒された表面の割合 x は、

$$x = \frac{ap}{b+ap}$$

此處に p はアルコールの分壓、 a, b は恒數である。從つてアルコールに依つて吸着されない部分は

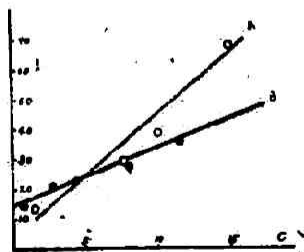


Fig. 5. Effect of inhibitors.

$$1-x = \frac{b}{b+ap}$$

で示される。而して過酸化物生成の速度、従つて φ が $1-x$ に比例するものとせば又、

$$1/\varphi \propto AC+B$$

なる形にて示され、第五圖の如き結果が得られ、従つて此の關係よりエチルアルコールの作用が氣相反應なりや表面反應なりやは區別し得ない。

然るに或る同一量の抑制剤を加へたる瓦斯に就いて、抑制作用の強さが温度によりて如何に變化するかを考ふるに、若し抑制作用が氣相で起るなれば、抑制物質と活性物質との衝突による反應は高温度程大なるべく、結局抑制作用は高温度程強く現はれる。

一方抑制剤が器壁での吸着に依り、表面反應を妨害するためなれば、一般に吸着量は温度の低い程大なる故に、従つて抑制作用も低温度程強いことが考へられる。

今アルデハイドと酸素との等量混合瓦斯にアルコール 3.9% づつ加へたるものと、アルコールを全然加へない瓦斯とに就いて温度 250°C, 240°C, 230°C の三つの場合に於ける誘導期間と p との關係を求めた、その結果を第六圖に示す。この圖より φ の値を求めたるに第二表の如し。第二行はアルコールを加へざる場合の φ_0 の値を、第三行は加へたる場合の φ_{alc} を示す。第四行は同一温度での φ_{alc}/φ_0 の比を示す。250°C ではアルコール添加の場合には加へない場合の 70.6% に減少するに過ぎないが、230°C では 46.3% に迄減少し、明らかに低温の方がアルコールの抑制作用が著しいことが解る。従つて以上二つの理由により、アルコールの抑制作用はアルコール分子が器壁に吸着することにより過酸化物生成の初期反應を抑制するものと考へ得る。

醋酸の場合 $1/\varphi$ と C との關係を第五圖 B に示す。

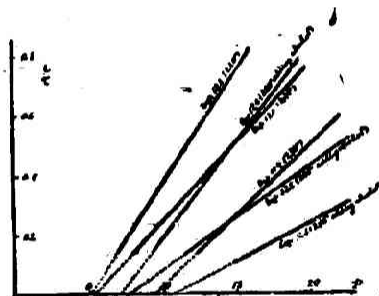


Fig. 6. Relations between temperature and inhibiting action of alcohol.

Table II.
Relation between temperature and inhibition by ethyl alcohol vapour.

Temperature °C	φ_0	φ_{alc}	φ_{alc}/φ_0
250	1.538	1.077	0.706
240	1.292	0.694	0.537
230	0.932	0.432	0.463

之もアルコールと同様の作用をなすものと解せられる。

アルコール及び醋酸はその分子内に OH 基を持つ故に、その分極度が大であり、アルデハイドよりも強い吸着を示すものと考へ得る。

H₂O, N₂ 等の不活性瓦斯

を加へたる際には $1/\tau$ と p との關係を示す直線は殆んど平行に移動し、 φ の値には變化は少い。唯 p_0 が増加し、従つて冷焰發生は遅れる。今添加物をも含む同一の全壓に於ける誘導期間の變化を見るに、全壓 14 c.m.Hg の場合に就いて、第三圖及び第四圖より計算し、第三表 A に H₂O, 第三表 B に N₂ 等それぞれ添加したる場合の誘導期間の増大する様様を示す。此際之等の添加物が單なる稀釋物として作用し、混合瓦斯單位體積中の反應物質の濃度が減少するためならば、同一量の反應物質を含む混合瓦斯に於ける誘導期間はほぼ同じ値を示すべき

Table III.
Effect of adding inert gases on the induction
period. (Reactions at 240°C)

A)		B)	
H ₂ O %	τ (sec)	N ₂ %	τ (sec)
0	2.88	0	2.88
2.44	3.03	5.65	2.88
4.73	3.43	11.58	3.53
9.74	4.10	17.36	4.35
11.63	4.93	23.5	5.74
		31.6	8.62
		35.9	15.4

Table IV.
Effect of adding water vapour and nitrogen.
(Reactions at 240°)

A)		
H ₂ O %	Total pressure (c.m.Hg)	τ (sec)
0	10.00	6.76
2.44	10.25	6.99
4.73	10.48	9.43
9.73	11.06	11.48
11.6	11.30	12.19

B)		
N ₂ %	Total pressure (c.m.Hg)	τ (sec.)
0	10.00	6.58
5.65	10.56	6.06
11.58	11.31	5.88
19.36	12.41	6.02
23.5	13.42	6.48
31.6	14.60	7.35
35.9	15.60	8.68

である。今試みに第四表に於いて、その全圧が第二行に示す混合瓦斯は、第一行の如き割合に、H₂O 及び N₂ を含んで居り、而もアルデハイドと酸素との分圧の和は何れも 10 c.m.Hg である。その際の誘導期間の値は第三行に示す如くである。アルデハイドと酸素の同一量含んでゐる瓦斯に N₂ を加へると、その量の少い間は冷焰の發生は促進されるが、更に N₂ を増加すると、誘導期間は漸次長くなる如く變化してゐる。H₂O 添加の場合には、その割合の増加につれて誘導期間も亦増加してゐる。

此の結果より見て、添加物の影響としては、單なる稀釋による反應速度の減少とのみは考へられない。かゝる關係は Harris⁷⁾ に依るジエチルパーオキシサイドの爆發に對する N₂ 添加の影響の實驗結果と類似してゐる。今比較のため第五表に示す。即ち N₂ を添加したるためジエチルパーオキシサイドの爆發限界は少しく低下するが、更に多量に添加すると、限界壓は上昇してゐる。

Table V.
Effect of adding Nitrogen on the
explosion limit of Diethyl peroxide.
(Reactions at 230°C) (by Harris.)

Addition of N ₂ mmHg	Explosion limit mmHg
0	13.9
109	12.8
200	11.55
323	13.3

唯水分子の如き分極度の大きな分子は器壁表面に對する作用も大なるべく、從つて ϕ の値も變化すべきことが期待し得るが、全く不活性添加物と同様に舉動してゐることは注目すべきであ

7) Harris, E. J., *Proc. Roy. Soc., A* 175, 254 (1940).

8) Aivazov B. V., Neumann M. B. & Chanova I. I., *Acta physicochemica U.R.S.S.*, 9, 841 (1938).

る。

ブタン-酸素⁹⁾の混合物に於ける冷焰發生に對して不活性瓦斯の添加は、その誘導期間を減少する如く作用してゐる。即ち燃焼を促進することになる。この場合は燃焼に於ける連鎖反應の活性遊離基が氣相より器壁に達して破壊されるのを保護するものと解せられる。

然るにアセトアルデハイド酸素の場合には、逆に不活性瓦斯の添加によりて誘導期間は長くなり、從つて冷焰發生はむしろ妨害される。第二報に述べた如く冷焰は酸化反應の中間生成體たる過酸物の燃焼はその分解反應に伴ふ發熱が反應系を加熱し、依つて分解反應を更に促進し遂に爆發に達する所謂熱爆發⁹⁾の型式に屬するものとされてゐる。依つて之等不活性添加物の影響は、主として反應瓦斯の稀釋に基づくものであらうが、猶アルデハイド及びその過酸化物等複雑な有機分子に比して、熱傳導度は大であり、從つて冷却速度が大になるため誘導期間が大になるものと考へられる。又 H_2O 分子は N_2 に比して原子間の結合數多く、ために活性化された過酸化物との衝突に依り、そのエネルギーを奪ふ確率が大なるものと考へられる。

〔V〕 要 約

- 1) アセトアルデハイドの冷焰發生に對する種々添加瓦斯の影響を見た。
- 2) エチルアルコール、醋酸等は反應物質に對して活性添加物として作用し、その機構は主として器壁表面への吸着によつて初期表面反應を妨害するものと考へられる。
- 3) N_2 、水蒸氣等は不活性添加物として作用し、その機構は稀釋効果の他に、その熱傳導度によつて過酸化物の熱爆發を抑制するものと考へられる。

本實驗を行ふに當り終始御懇篤なる御指導を賜はりし堀場先生に厚き感謝の意を表す。猶本研究は文部省科學研究費により行はれたものである。

9) Harris, E. J. 前出

THE OXIDATION REACTION OF ACETALDEHYDE. (III)

The Effect of Wall on the Explosive Reaction with Cool Flame.

By SABURO YAGI.

To make clear the reaction mechanism of the generation of cool flame, the effect by adding various gases on the induction period of explosion was examined. The gases used were ethylalcohol, acetic acid, water vapour and nitrogen. In the case of the same total pressure the addition of ethylalcohol and acetic acid prolongs the induction period, as compared with no addition, but there holds the linear relation between $1/\tau$ and p . The value of φ , tangent of the angle of this straight line against the abscissa, is expressed thus:

$$1/\varphi = AC + B \quad (1)$$

here C is the concentration of the added gas. A and B are constants. The effect of temperature upon the value of φ is greater at lower temperature. Therefore, it is concluded that the adsorption of these inhibitors on the surface of the walls should retard the catalytic reaction at the wall which is the initial stage of the oxidation of aldehyde.

In the case of inert addition substances, such as the water vapour and nitrogen, the value of φ scarcely changes, but the prolongation of induction period mainly depends upon the parallel displacement of the straight line, representing the relation between $1/\tau$ and p , towards the larger values of p_0 .

It is inferred from this fact that besides the dilution effect by these added gases, the thermal explosion of peroxides is depressed by their high heat conductivity i.e. increasing of the cooling velocity of reaction system.

The Third High School, Kyoto.

(Received March 1st, 1945)