

原 報

アセトアルデハイドの酸化反應 (IV)

冷焰を伴ふ爆發反應に對する器壁の影響

八 木 三 郎

〔I〕 緒 言

アセトアルデハイドの酸化反應に伴ふ冷焰の生成に就いて今迄の實驗結果を綜合するに、先づアルデハイドと酸素とより過酸化物を生ずる。

之はアルコール、醋酸等の吸着によりて抑制される器壁反應に始り、氣相に於ける連鎖反應によりて漸次生成蓄積する。此の反應は生成したる過酸化物の濃度の平方根に比例して自觸的に増大し、アルデハイドの濃度の一乗に比例し、酸素の濃度には無關係な反應である。而して蓄積したる過酸化物が連鎖反應的に器壁に於いて接觸的に分解する。此の分解反應に伴ふ反應熱に依つてその時存在する過酸化物の分解が促進され遂に熱爆發を起し冷焰を發生する。

従つてガラス粉末を加へ器壁表面積を大にしたる場合、及び KCl の如く有機過酸化物の接觸分解に對して正觸媒たる無機鹽類を器壁に塗附したる場合の影響を見ることは、此の反應の機構を知る上に於いて必要なる手段であると考へられる。

〔II〕 實驗裝置及び方法

實驗裝置及び實驗方法は第二報及び第三報と全く同様である。ガラス粉末は反應管と同質のパイレツクスガラスを鐵製乳鉢にて破碎し、更に瑪瑙乳鉢にて徑約 1/10 mm 以下に破碎し、稀硝酸にて洗ひ、後沸騰蒸溜水にて數回洗ひたり。此の粉末 5 gr を秤量して横位置にある圓筒狀反應管の下側に置きたり。その反應管の内徑に比してガラス粉末の體積小なる故にその表面積のみ増加し氣相條件には大した變化なきものと考へられる。KCl は分析用純品を用ひ容量瓶にて規定溶液を調製し、その 2 cc をビベットにて反應管に入れ、反應管を廻轉しつゝ加熱乾燥し、KCl が内壁になるべく一様に附着する様考慮したり。此の際 KCl は白色に晶出して附着しありたり。RbCl はその純度は不明なるも手持品少量にて、精製せずそのまま使用したり。使用の要領は KCl の場合と同様なり。

〔III〕 實驗 結 果

1) ガラス粉末を加へたる場合

ガラス粉末を 5 gr 加へ反應溫度 250°, 240°, 230°, 220°C の場合の冷焰發生の誘導期間を測定し、ガラスを加へない場合と比較したる結果を第一圖に示す。圖に於いて縦軸には誘導期間 τ (秒)の逆數を、横軸には混合瓦斯の全壓をとりたり。表面積増加に依りて初期反應を促進し、従つて誘導期間を短縮する豫想なりしも、230°C 以上の反應溫度に於いては何れも

1) Peace, R. N. *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1889 (1929), 52, 5106 (1930), 53, 3183 (1931).

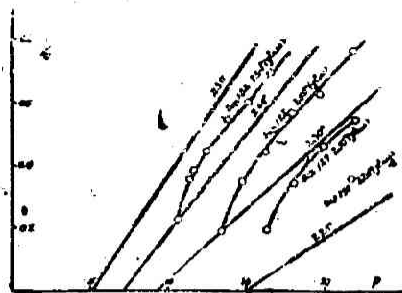


Fig. 1. Effect of glass powder

Table I.

	Temp.	p_c cmHg	τ_{glass} (sec)	τ_0 (sec)
A	250	9.27	4.40	2.36
	240	13.41	5.29	2.46
	230	16.38	5.13	2.46
	220	21.79	2.79	4.35
B	240	18.70	2.33	1.34
	230	25.19	2.37	(1.35)*

* 實測し得ず圖に於いて計算より求めたり。

誘導期間は長くなつた。而して $1/\tau$ と p との関係は混合瓦斯の全壓の大なる間は直線關係を示してゐるが、全壓が小になり、爆發の下限界壓に近付くにつれて、誘導期間は急に長くなり、従つて $1/\tau$ の値は小となり、直線より急に下向に偏倚する傾向を示す。然し温度が低く 230°C になるとガラスを加へない場合の値に接近し、更に 220°C ではガラス粉末を入れたる場合の方が誘導期間が短くなつた。今各温度に於いてガラス粉末を加へたる場合冷焰の發生し得た最低壓 (p_c) と、その際の誘導期間 τ_{glass} を同じ壓力に於いてガラス粉末を加へない場合の誘導期間 τ_0 と比較するに、第一表の如し。

又第一圖に於いて見る如く爆發下限界壓は各温度共著しく大になり、特に温度の低い場合程その變化が大である。

猶ガラス粉末 25 gr 加へたる際の結果を、第一圖中に於いて、 240°C の場合□、 230°C の場合△の點で示した。又第一表 B に示す如く、下限界壓は大になり、且高温を伴ふ猛烈なる爆發となる故に更に高い壓力の場合には反應管を破損する。

250°C では危險を感じたる故實驗せず、 220°C では 30 cmHg 以下の壓力では冷焰發生を認めなかつた。

2) KCl を塗附したる場合

KCl を塗附したる場合の結果を第一圖と同じ要領で圖示すれば、第二圖の如くなる。同じ温度では KCl を塗附したる場合の方が誘導期間は長くなり、又下限界壓も大になる傾向がある。然しガ

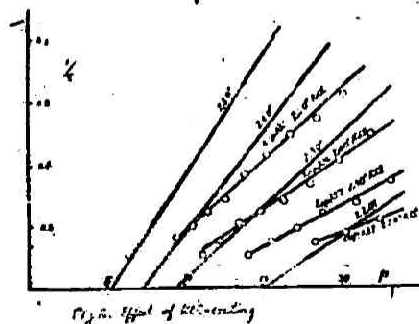


Fig. 2. Effect of KCl coating

Table II.

Temp.	ϕ_0	ϕ_{KCl}	ϕ_{KCl}/ϕ_0
250	1.520	0.918	0.603
240	1.288	0.680	0.528
230	0.922	0.550	0.597
220	0.700	0.374	0.534

ラス粉末の場合と比較すれば、 $1/\tau$ と p との直線關係は壓下限界迄保持せられる點が相違してゐる。又 220°C の場合に於いては、KCl を塗附しない場合の直線と約 20 cmHg の壓の點で兩者交叉して居り、それより高壓側では誘導期間は長くなり、逆に低壓側では短く現はれた。

各直線の横軸となす角の正切 φ^* の値を求むるに第二表の如し。

KCl を塗附したる場合の φ_{KCl} とせぬ場合の φ_0 の比を各温度に就いて求むるに、殆んど一致した値を示し、第三報に於いて得られたアルコール添加の場合の結果と異なつた傾向を示してゐる。

3) RbCl を塗附したる場合

RbCl を塗附したる場合の結果を同様に示す。

此の場合も 230°C 以上の温度に於いてはその誘導期間は何れも塗附せぬ場合に比して長くなり、下限界圧も著しく大になつてゐる。又 $1/\tau$ と p との関係は全圧の大なる間は直線的であるが圧が下限界の値に近付くに従ひ、直線から偏倚して来る。此の關係はガラス粉末を入れたる場合の影響と同様である。猶 220°C に於いては、その誘導期間は RbCl を塗附したる場合の方が逆に短くなり、之等の關係も亦ガラス粉末を入れたる場合と同様の傾向を示してゐる。

φ の値の變化は KCl の場合とほぼ同程度であるが、下限界圧の變化は RbCl の方が大きく現はれてゐる。

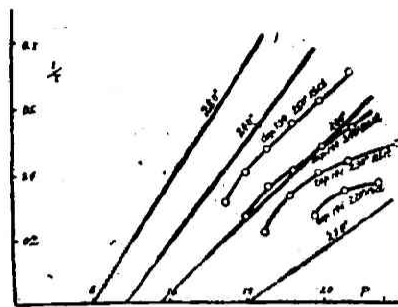


Fig. 3 Effect of RbCl coating

[IV] 考 察

アセトアルデハイドの酸化に於ける冷焰發生に就いて器壁が反應に影響する役割は 大體次の四つの場合を想像し得る。

- i). 器壁に於ける初期反應。
- ii). 器壁に於ける連鎖活性體の消失。
- iii). 器壁に於ける過酸化物の接觸分解。
- iv). iii) の分解に伴ひ發生する熱が殘存せる過酸化物の熱爆發を誘起する。

而して Peace²⁾ の實驗に於いて認められる如く、 100°C 以下の反應に於いて反應管にガラス片を充填することにより酸化反應は著しく促進される。又第三報に述べた如く、アルコール分子等の吸着によりて逆に抑制される。依つて酸化の初期反應は i) の如き器壁反應であると云ひ得よう。然るに第一圖に見る如く、 230°C 以上の高温に於いては反つて抑制されるのは、ガラスによる表面始發反應の増加と共に又反應促進劑たる過酸化物の分解速度も亦増大し、而も後者の影響が優位なる場合には結局表面増加が反應を抑制する如き外見を持つのであらう。而して爆發の下限界壓の附近に於いては、反應物質の稀釋による始發反應の減衰に加ふるに、反應活性物質の擴散速度の増大のため器壁に於ける破壊確率の増大により、 $1/\tau$ と p との直線關係が維持し得られなくなるものと考へられる。特に 220°C に於いて、ガラス粉末を加へたる方が却つて誘導期間が短くなるのは次の如く考へられる。低温に於いては過酸化物の

* 第二報に於いて $(p-p_0)\tau = \frac{\sqrt{X_c}}{k_1'} \equiv \frac{1}{\varphi}$ 。

2) Peace, R. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2753 (1933).

- 分解速度が小なるため、その分解に伴ふ發熱量も少い。故に過酸化物の熱爆發を起すに必要な熱量を發生するためには、過酸化物の高い濃度、從つて反應物質の高い壓力を要し、且つ誘導期間も長くなる。然るに表面積の増加に依つて過酸化物の分解速度が大になれば、單位時間の發熱量は増加し、從つて熱爆發を起すに必要な過酸化物の蓄積量は少くて済み、結局冷焰發生の誘導期間が短縮される。

器壁に KCl を塗附することも亦過酸化物の分解を促進する。Peace 及び Munro³⁾ の研究に依れば、プロパンの酸化に於いて相當量の過酸化物を生成するが、器壁に KCl を塗附すると、酸化反應の速度には影響なく、唯過酸化物が全然生成しなくなる。即ち過酸化物は KCl により非常によく分解される。

Lewis & von Elbe⁴⁾ に依れば、アルデハイドの酸化により過酸化物を生じ、それが壁で分解して



なる一價の遊離基を生じ、これが連鎖反應の活性體となり得るが、KCl は過酸化物の分解を促進し且つ其の際反應形式を異にし生成物は CO_2 が多く、遊離基の生成を抑制し、從つて酸化反應の速度は KCl により抑制される。第二圖の結果を見るに KCl は明らかに反應を抑制してゐる。

然るに第二表に於いて、温度が $220^\circ \sim 250^\circ \text{C}$ に變化するに關らず $\varphi_{\text{KCl}}/\varphi_0$ の値はほぼ一定と見做し得る。

即ち過酸化物の生成反應は KCl を塗附したたためにその温度係数は變化しない。即ち同じ見掛け上活性化エネルギーの反應である。此點むしろ Peace 及び Munro の實驗結果と一致してゐる。 220°C に於いて KCl のために誘導期間のむしろ短くなるのはガラス粉末の場合と同様に過酸化物の分解速度の増大に歸因するものと考へられる。RbCl の場合も同様であらうと考へられるが之等實驗結果を相互に定量的な比較を行ふことは困難である。

アルデハイドの酸化に依り生成する過酸化物が、その濃度の平方根に比例して以後の酸化反應を自觸媒的に促進する故に、ガラス粉末に依る表面積の増加や、KCl, RbCl の如き過酸化物の分解に對する正觸媒の存在に依つて、過酸化物が破壊され酸化反應は抑制されることになる。然し一方冷焰の發生する熱爆發を起すためには、過酸化物の分解に依つて反應系の温度が上昇することが必要である。此の點のみから見れば過酸化物の分解が促進された方が効果的である。

故に之等觸媒の存在は、一方酸化反應を抑制し、又一方熱爆發を促進する故に、冷焰の發生に對しては兩様の効果が考へられる。その何れが優位になるかは反應條件に支配される。例へばガラス粉末を加へたる第一圖の結果を見るに、 250°C 及び 240°C では明らかに抑制の効果が大きく、 220°C ではむしろ冷焰の發生が促進され、 230°C では兩者ほぼ等しい效果を持ち、ガラスの存在する際の實驗結果と、存在しない際の結果とは相互に接近してゐる。

第二報に於いて

3) Peace, R. N. & Munro, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2034 (1934).

4) Lewis & von Elbe, G., *Combustion flames and Explosion of Gases*, p. 89 (1938) Cambridge Press.

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

なる実験式を誘導する際に、誘導期間 τ は、その温度に於いて過酸化物が X_c なる限界量蓄積するに要する時間であると假定したが、結局過酸化物が X_c なる濃度迄蓄積された場合の分解に依る發熱効果が熱爆發を誘起するに必要な条件と一致するものと考へられる。

而して分解反應に依る温度上昇は、その發熱効果と、その際の實驗条件により規定される冷却効果との差として表はし得るが、發熱効果の原因たる過酸化物 X の量は時間 t に對して

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

なる式にて表はし得る。かくの如く變化する量をも含めた微分方程式を解くことは出来ないため、種々の條件に於ける誘導期間を表はす一般的な數式を求めることは出来ない。

而して冷焰の本質に關しては、Lewis & von Elbe の述べる如く、過酸化物の熱分解に伴ひ發生する勵起されたフオルムアルデハイド分子が、通常分子に轉移する際遊離するエネルギーが螢光として放出されるものであらう。

〔V〕 要 約

- 1) アセトアルデハイドの酸化に伴ふ冷焰發生に對し反應管にガラス粉末を加へ、又 KCl , $RbCl$ の如き鹽類を器壁に塗附したる場合の影響を見た。
- 2) 何れの場合も反應を抑制する。その原因は中間體たる過酸化物の分解を促進するものと考へられる。
- 3) 但し $220^\circ C$ の如き低温では過酸化物の分解促進が反つて冷焰發生を容易にしたものと考へられる。

本實驗を行ふに當りて終始御懇篤なる御指導を賜りし堀場先生に厚く感謝の意を表す。猶本研究は文部省科學研究費に依りてなされたものである。

THE OXIDATION REACTION OF ACETALDEHYDE. (IV)

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

By SABURŌ YAGI.

A number of studies have been carried out concerning the effect of wall on the oxidation reaction of acetaldehyde. The present author examined the effect of the addition of glass powder in the reaction vessel and also that of coating of the wall with KCl and RbCl.

In either case the induction period becomes longer and the critical pressure higher. However at 220°C., the period is shortened. The relation between $1/\tau$ and p can be expressed by a straight line in the case of KCl coating, but in the other two cases, the relation is also linear only when the total pressure is high. As the initial pressure, however, decreases near the critical pressure it deviates from the straight line and the induction period is prolonged.

In the case of the addition of glass powder, it is explainable, though qualitatively, from the view that the enlargement of the surface area accelerates the decomposition of peroxide as well as the oxidation and in the cases of KCl and RbCl, from the view that the decomposition of peroxide on the wall is accelerated.

*The Third High School, Kyoto.**(Received March 1st, 1945)*