

アセトアルデハイドの酸化反応

冷焰を伴ふ爆発反応の誘導期間に就いて (II)

八 木 三 郎

〔I〕 緒 言

有機物瓦斯が200度内外の比較的低温に於いて燃焼する際發する冷焰 (Cool flame) は最初 Perkin¹⁾ に依り認められ、後内燃機関の燃料に關聯して炭化水素に就いて Prettre²⁾, Edgar³⁾, Townend⁴⁾ 等に依り多くの研究がなされ、最近には Neumann 及び Aivazov⁵⁾ 等に依り、アセトアルデハイドの場合の冷焰の發生領域、誘導期間等測定し、動力學的な推論も行はれた。之等研究の結果を見るに、冷焰は燃焼の初期に生成するアルキル過酸化物の爆発的分解が主な原因であると考へられる。著者⁶⁾ は先にアセトアルデハイドの緩徐酸化反應を研究し、酸化の途中中間體として、過酸化物の生成蓄積することを認め、その生成と分解との連続反應として過酸化物生成の速度式を實驗的に決定し得た。依つて緩徐反應より少しく温度の高い範圍に於いて冷焰の發生することを觀察した。特にその發生の誘導期間を、緩徐反應の場合の速度式と關係付けることが出来るのではないかと考へのもとに本實驗を行つた。

〔II〕 實驗材料及び裝置

實驗に使用する酸素及びアセトアルデハイドの製法及び精製は第一報の場合と全く同様なり。

實驗裝置は第一報の第一圖と殆んど同様にして、唯反應管は徑 2.5 c.m. 長さ 20 c.m. のものを、反應管に連結して反應管内の壓力を測定するマンメーターはU字型毛細管の高さ約 50 c.m. のものを用ひたり。但しアセトアルデハイドと酸素との混合瓦斯に接する側の水銀柱上に油擴散ポンプ用の油を極めて微量入れ、瓦斯と水銀との直接接觸を避け、酸化反應に對する水銀蒸氣の觸媒作用を除いた。

〔III〕 實驗結果

實驗に際しては、アセトアルデハイドと酸素との等量混合瓦斯を作り、その全壓を測定し置

- 1) Perkin, *J. Chem. Soc.*, 41, 363 (1882).
- 2) Prettre, *M., Bull. le Soc. Chem.*, 51, 1132 (1932).
- 3) Edgar & Beatty *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 103, (1934).
- 4) Townend, D.T.A. *Proc. Roy. Soc.*, A 141, 484 (1933), A 146, 113 (1934).
- 5) Aivazov, B. V. & Neumann, M. B., *Acta. Physicochem. UR. S. S.* 8, 617 (1938).
- 6) 八木, 物理化学の進歩, 18, 77 (昭19).

き、然る後コックを瞬間開いて、豫め所要の温度に熱したる反応管内に混合瓦斯を導入し、同時にストップウォッチを押す。数秒後冷焰が発生し、マンメーターの水銀柱の飛動する迄の時間 τ を測定して、冷焰發生の誘導期間とした。ストップウォッチは1周回6秒の時計を用ひ、100分の1秒迄正確に測定した。而して τ の値は混合瓦斯の初壓及び反應温度に依り種々變化するが1秒より10数秒の間のものを測定した。

反應瓦斯が反應管内に入り、室温より所要の實驗温度に昇り、平衡状態に達するに要する時間、コック開閉に要する時間並びにストップウォッチを押す時期等考慮すれば、誘導期間が1秒以下の値は、測定し得ても、その値の再現性並びに實驗的意義に於いて疑問の點が多い。而して1秒以上の場合にはそれぞれの實驗條件に對應して、充分一致した結果を得た。

コックを瞬間開閉して混合瓦斯を反應管内に導入したる後の混合瓦斯貯めの壓力を以つて、反應管内に於ける混合瓦斯の初壓とした。この場合コックの開閉の操作の瞬間に反應管内と混合瓦斯貯めとの壓力が等しくなるか否やに就いては、豫備實驗を行ひたるに、此の實驗裝置に於いては最大0.38%の誤差の範圍内で再現し得た。依つて反應管内の初壓を上記の如き方法で決定しても差支へないものと考へられる。

1) 冷焰の發生領域

アセトアルデヒド及び酸素の等量混合瓦斯を加熱反應管中に導入するに、或る壓力の範圍内に於いては最初全壓の減少が起る。その途中数秒の後急激な壓力の増加が起り、マンメーターの水銀柱が飛動し、同時に冷焰が発生する。更に混合瓦斯の初壓を小にすると、誘導期間が増加する。240°Cに於ける例を示せば、第一表の如くで、第一行は初壓、第二行はその場合の誘導期間である。

Table I.
Induction period of the cool flame at
various initial pressure. (reactions at 240°C)

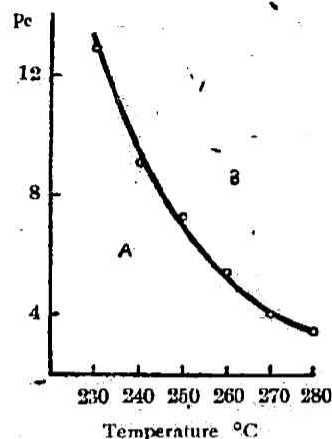
Initial pressure p (c.m. Hg)	Induction period τ (sec.)	$\frac{1}{\tau}$	Pressure after explosion (c.m. Hg)
20.12	2.12	0.472	33.85
18.23	2.35	0.425	29.16
16.60	2.68	0.373	19.10
15.03	3.18	0.314	17.06
13.63	3.56	0.281	15.74
12.33	4.46	0.224	13.64
11.17	5.36	0.187	12.18
10.07	6.60	0.152	14.11
9.11	8.60	0.116	15.61
8.24	no explosion	—	

更に壓力を減少すると第一報に述べた如き緩徐反應のみとなり、全壓は最初減少し、後再び徐々に増加しほゞ初壓に等しくなつて反應は終了する。冷焰の發生し得る混合瓦斯初壓の最小

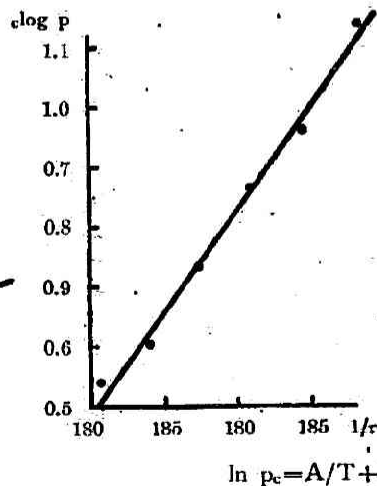
値が、冷焰發生の下限界壓である。今酸素とアセトアルデハイドの等量混合瓦斯に就いて、各温度に於ける下限界壓 (p_c) を求めると、第二表の如くであり、第一行には温度を、第三行には各温度に於ける限界壓を示す。横軸には温度を縦軸に p_c を取ると第一圖の如き曲線が得

Table II.
Relation between critical explosion
pressure and temperature.

Temperature (°C)	$\frac{1}{T} \times 10^3$	Critical explosion pressure p_c (c.m.Hg)	$\log p_c$
230	1.983	12.93	1.112
240	1.946	9.11	0.960
250	1.910	7.31	0.864
260	1.874	5.40	0.732
270	1.840	4.01	0.608
280	1.806	3.46	0.539



られる、曲線の下側 A の領域に於いては緩徐反應のみが、上側 B の領域では冷焰が發生する。又例へば 240°C に於いて初壓が 18 c.m. を越えたと冷焰發生と同時に大なる音を發して黄赤色の高温焰が發生し、急激な壓力増大を起し、しばしば反應管の脆弱部が破壊された。かかる事實は Aivazov 等の實驗結果と一致してゐる。第一表の第四行に示す如く、初壓に比して終壓が非常に増加する。冷焰のみの場合には終壓の増加は高温焰發生の場合に比して少い。



又 250°C 以上になるとより低温の場合に比して、高温焰の發生し得る初壓が高くなる傾向が見られた。290°C 以上になると、冷焰の發生に伴ふマノメーターの動きが非常に少く觀測が困難であつた。

Aivazov 及び Neumann⁷⁾ の結果に依ると、 p_c の値は 260°~270°C の間に於いて極小になる。著者の實驗ではかかる極小は見られなかつた。之は酸素とアルデハイドとの混合比に依るのであるかも知れぬ。但しアルデハイドが濃くなれば限界壓は小になる傾向が見られる。

今試みに p_c の對數と、絶對温度の逆數との關係を圖示すると、第二圖の如き直線關係が得られる。

$$\ln p_c = A/T + B$$

(1)

(1) なる式にて表はし得る。直線の傾斜より $A=7680$ なる値を得た。

2) 冷焰發生の誘導期間と初壓との關係

第一表に示せる如く、酸素とアセトアルデハイドとの等量混合瓦斯の種々の初壓 p に對する冷焰發生の誘導期間 τ を 230°~280°C の温度範圍で測定した。290°C 以上では冷焰發生

7) Aivazov, B. V. & Neumann, M. B., 前出

に伴ふマンオメーターの水銀柱の飛動が極めて小さく観測が困難であつた。又初壓の範囲は τ の値が1秒以上になる如く選んだ。

Aivazov, Keyer 及び Neumann⁹⁾ の結果に依れば、誘導期間 τ と初壓 p との関係は

$$\tau \cdot p^n = \text{const.} \quad (2)$$

なる式にて示され、 $n=3.8$ なる値を得てゐる。著者は初壓 p を横軸に、誘導期間の逆数 $1/\tau$ を縦軸に取り、各温度での実験結果を圖示すると、第三圖の如く直線関係が得られた。即ち

(2) 式に於いて、 $n=1$ として、

$$\tau \cdot p = \text{const.} \quad (3)$$

なる式にて実験結果を充分よく表はし得る。

3) 誘導期間と温度との関係

第三圖に於ける直線が横軸となす角の正切を ϕ にて表はすと、各温度に於ける ϕ の値は第三表第二行に示す如き値を得た。今 $\log \phi$ と $1/T$ の関係を圖示すると第四圖の如き直線関係が得られ、

Fig. 3 Relation between initial pressure and $1/\tau$. 直線の傾斜より見掛上の活性化エネルギーを計算

Table III.

Relation between $\log \phi$ and temperature

Temperature (°C)	ϕ	$\log \phi$
230	0.403	1.604
240	0.656	1.818
250	0.847	1.929
260	1.161	0.075
270	1.635	0.213
280	2.300	0.362

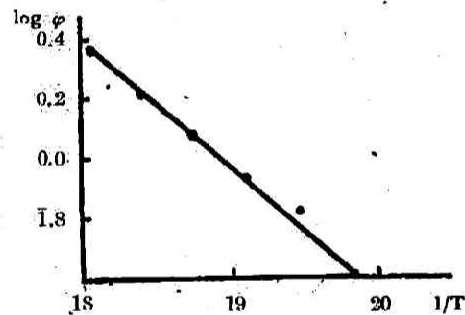


Fig. 4. Relation between $\log \phi$ and $1/T$.

すると、19.9 kcal なる値を得た。又初壓一定の場合の各温度に於ける誘導期間の値は第三圖より求められる。即ち横軸上の所定の壓の値の點より垂線を立て、各直線と交はる點を求め、その點の $1/\tau$ の値の逆数より、所定の壓に於ける各温度での誘導期間を圖より計算し得る。

今初壓 15 cm. Hg 及び 9 cm. Hg の場合に就いて得たる τ の値を第四表に示す。 $\log \tau$ と $1/T$ の関係は第五圖の如く直線関係が得られ、且つ二つの直線は平行してゐる。直線の傾斜より誘導期間と温度との関係は次式にて表はし得る：

$$p \cdot \tau \cdot e^{-14.900/T} = \text{const.} \quad (4)$$

但し第三圖に於いて、得たる直線は圖の原點を通過せず、從つて直線が壓力の軸と p_0 に於いて、交はるとせば

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

なる形にて表はし得る。 p_0 は $1/\tau$ が 0 であり從つてその場合の誘導期間が無窮大となる。即ち圖上に於いて求めうる爆發下限界壓に相當する。

Table IV.
Relation between induction period and temperature.

Temperature (°C)	$1/\tau$ (initial pressure 15 c.m.Hg)	τ (sec)	$\log \tau$	$1/\tau$ (initial pressure 9 c.m.Hg)	τ (sec.)	$\log \tau$
230	0.152	6.58	0.819	—	—	—
240	0.314	3.18	0.504	0.112	8.92	0.951
250	0.476	2.10	0.323	0.211	4.74	0.676
260	0.698	1.43	0.156	0.355	2.81	0.450
270	—	—	—	0.627	1.59	0.203
280	—	—	—	0.884	1.13	0.054

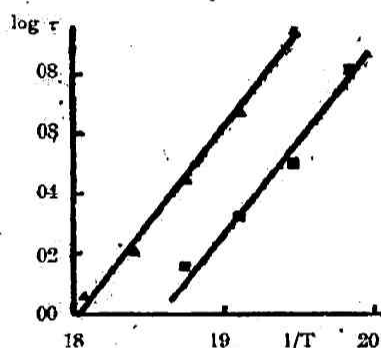
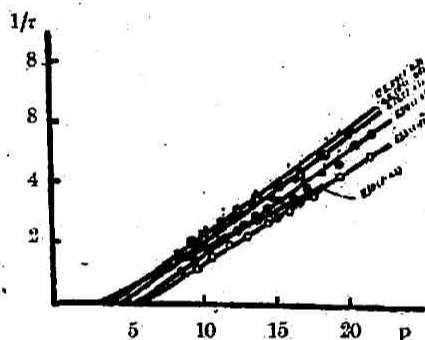
Fig. 5. Relation between $\log \tau$ and $1/T$.

Fig. 6. Temperature of induction period of the cool flame upon oxygen concentration.

4) アルデハイドと酸素との混合比と誘導期間との関係

温度を240°Cの一定に保ち、アセトアルデハイドと酸素との混合比を1:1より1:0.1迄即ちアルデハイドを酸素に対して過剰に加へたる場合の誘導期間を測定した。混合瓦斯の全圧 p と $1/\tau$ との関係を圖示すると、第六圖の如く皆直線關係が得られ、且つアルデハイドの濃度が大になると誘導期間は小となる。然し混合比 0.8, 0.6, 0.4, 0.3 の場合には直線の傾斜は殆んど一致する。0.2 の如く酸素が少くなると、急に直線の傾斜が小さく、従つて誘導期間が長くなるが猶等量混合物の場合よりは短い。混合比 0.1 の場合には240°Cでは冷焰の發生は見られなかつた。

酸素をアルデハイドの2倍以上に加へたる場合には、240°Cの温度では常に強い音を發し高温焰を發生し、且つその場合の誘導期間は冷焰を發生する場合に比して長い。又冷焰發生の下限界壓はアルデハイドの濃度が大となると共に減少する傾向が見られた。

第五表第三行に示す如く、アルデハイドの酸化反應の速度が $1/\tau$ の値に比例するものとすれば、反應速度は O_2 /(アルデハイド) の比が 0.3 に達する迄はアルデハイドの濃度の増加と共に増加するが3倍以上に濃くなれば速度は却つて減少する。

又第六表に示す如く、アルデハイドの分壓を10 c.m.Hgに保ち、酸素の分壓を變化したる場合の誘導期間は第六圖より作圖し求め得る。例へばアルデハイド10 c.m.Hgと酸素8 c.m.Hgの場合には、混合瓦斯の全壓18 c.m.Hgとなる故に、第六圖に於いて横軸上に18 c.m.Hg

Table V. Effect of variation of aldehyde concentration upon the reaction velocity. (reactions at 240°C)

O ₂ /ald. ratio	Ald/O ₂ ratio	1/τ (initial pressure 13 c.m.Hg)
1.	1.00	0.239
0.8	1.25	0.272
0.6	1.67	0.316
0.4	2.50	0.339
0.3	3.33	0.339
0.2	5.00	0.268
0.1	10.00	—

Table VI. Effect of variation of oxygen concentration upon the reaction velocity. (reactions at 240°C)

Aldehyde pressure (c.m.Hg)	Oxygen pressure (c.m.Hg)	Total pressure (c.m.Hg)	$\frac{1}{\tau}$
10.00	10.00	20.00	0.455
10.00	8.00	18.00	0.454
10.00	6.00	16.00	0.428
10.00	4.00	14.00	0.376
10.00	3.00	13.00	0.340
10.00	2.00	12.00	0.267

の點に立てたる垂線が 1:0.8 の混合比の場合の直線と交はる點を求むればよい。かかる 1/τ の値は第六表の第四行に示す。混合瓦斯の全壓が 20 c.m.Hg より 14 c.m.Hg に變化し且つ混合比が 1:1 より 1:0.4 に變化するも、1/τ の値は殆んど一定である。即ち反應速度は、アルデヒドの量が一定なる限り酸素の濃度には殆んど影響を受けない。これは Peace⁹⁾ の實驗結果とよく一致してゐる。

[IV] 實驗結果の考察

酸素とアセトアルデヒドの混合瓦斯を加熱反應管に導入すると、最初壓力の減少が起る。この全壓の減少の途中に於いて、冷焰を伴ふ爆發が起り、壓力は急激に増加する。又全壓が減少しその極小に達したる後全壓が徐々に増加し始めてから後には、冷焰は決して發生しない。此の全壓の減少は第一報に於いて述べた如く、アセトアルデヒドと酸素とから過酸化物が生成する反應である。又 Aivazov 等の研究に依ればアセチルヒドロパーオキシドをこの混合瓦斯に微量添加すると、冷焰發生の誘導期間が著しく減少すること、及び加へる過酸化物の量の多い程誘導期間が短くなり、添加量が或る値に達すると遂には全く無くなる。かかる事實より、或る溫度に於いて過酸化物が生成蓄積し、或る一定量に達したるとき冷焰が發生するものと考へられる。従つて冷焰發生の誘導期間はアルデヒドと酸素と、より過酸化物がその溫度に於ける限界量蓄積するに要する時間であると假定し得る。

第一報に於いて過酸化物生成の速度式として次の式を得た。

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

此處に X は或る時刻 t に於ける過酸化物の量を、k₂ はその分解反應の速度恒數であり、k₁ はその生成の速度に關する恒數である。今此の式に於いて指數項を t に就いて展開すれば、

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2} \left\{ k_2 t - \frac{1}{2} (k_2 t)^2 + \dots \right\} \quad (6)$$

t は高々數秒の値であり、k₂ は實驗したる最高溫度 280°C で 0.0263* である。故に第二項以

9) Peace, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2753 (1933).

* 緩徐反應に依つて得たるの溫度係數より、200°C 以上の冷焰發生の溫度範圍に外挿して求めた。

下を省略して,

$$\sqrt{X} = -\frac{k_1}{2}t \quad (7)$$

となる。而して k_1 は第一報の第八圖の關係より混合瓦斯の全壓の一乗に比例する恒數なる故に、今過酸化物が限界量 X_c に達する時間を τ とせば

$$\sqrt{X_c} = \frac{k_1' p}{2} \cdot \tau \quad (8)$$

こゝに k_1' は恒數である。従つて

$$p \cdot \tau = \frac{2\sqrt{X_c}}{k_1'} = \text{const.} = \frac{1}{\varphi} \quad (9)$$

一定温度に於いては k_1' , X_c は一定なる故に、(9) 式の左邊は一定であり、依つて實驗的に得たる (3) 式と一致する。

此處に得たる恒數 φ の見掛上の活性化エネルギーは、 k_1' と $\sqrt{X_c}$ の温度係數の差として求めうる。而して k_1' の見掛上の活性化エネルギーは、第一報の結果より

$$\ln k_1' = -\frac{14.3}{RT} + C_1$$

として表はし得る。こゝに R は氣體恒數である。又 X_c と温度との關係は Aivazov, Keyer & Neumann¹⁰⁾ の實驗結果より

$$\ln X_c = \frac{8.6}{T} + C_2$$

にて表はし得る。依つて

$$\ln \sqrt{X_c} = \frac{8.6}{2T} + C_2'$$

故に

$$\ln \varphi = \ln \frac{k_1'}{\sqrt{X_c}} = -\frac{14.3}{RT} - \frac{8.6}{2T} + C_3$$

但し $C_3 = C_1 - C_2'$, $R=2$ なる故に、

$$\ln \varphi = -\frac{22.9}{RT} + C_3$$

となる。然るに著者の得たる φ の見掛上の活性化エネルギーは 19.9 Kcal である。上に計算にて求めたる値 22.9 Kcal と大體一致することが見られる。

依つて實驗的に得たる $\tau \cdot p = \text{const.}$ なる式の左邊の恒數に對して一部理論的意味を與へ得たことになる。従つて誘導期間が 1 秒以上數秒程度になる如き實驗條件の範圍に於いては、混合瓦斯の初壓の一乗と $1/\tau$ が比例し、且又第一報に於いて得たる過氧化物生成の速度式を、冷焰發生の場合に延長し得ると同時に、速度式に對し、更に新たに實驗的證明を爲し得たことになる。

瓦斯の混合比の影響に就いては、第一報に於いてアセトアルデハイドから器壁の觸媒作用に依つて、 CH_3CO なる遊離基を生じ、之が O_2 と反應して過酸物生成に移行する機構を假定したが、 CH_3CO の氣相に於ける濃度が以後の反應速度を支配するものとせば、アルデハイドの

10) Aivazov, B. V., Keyer, N. P., Neumann, M. B., 前出

濃度に比例して CH_3CO が増加し、 CH_3CO の濃度に比して O_2 の量が充分過剰に存在するものと考へられる故に、結局全反応の速度はアルデハイドの濃度に比例し、酸素に対してはその分圧が餘り小でない限り無関係なものと考へられる。此の點に關しては猶多くの實驗的事實を必要とする。

[V] 要 約

1) アセトアルデハイドと酸素との等量混合物に就いて $230^\circ\sim 280^\circ\text{C}$ の溫度範圍に於いて、冷焰發生の壓下限界及び種々の初壓に對するその誘導期間を測定した。

2) 誘導期間 τ と、混合瓦斯の初壓 p との間には

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

なる關係のあることを實驗的に求め、且つこの關係を緩徐酸化反應に於いて得たる過酸化物生成の速度式より誘導し得た。

3) 猶、 p と $1/\tau$ との關係圖に於いて得られたる直線の傾斜の溫度に對する變化より、冷焰發生反應の見掛けの活性化エネルギーは 19.9 Kcal となり、且つ此の値に對する理論的考察を加へた。

猶本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜りたる堀場先生に厚く感謝の意を表す。又本實驗は文部省科學研究費に依りて行はれたものである。

THE OXIDATION REACTION OF ACETALDEHYDE. (II)

The Induction Period of an Explosive Reaction with Cool Flame.

By SABURO YAGI.

When a mixed gas of acetaldehyde and oxygen is introduced into reaction vessel heated at 200~280°C., there occurs a decrease in the total pressure and then 1-15 seconds later a cool flame is emitted and a sudden change of the pressure breaks out. The author has measured the induction period of τ with a stop-watch. The relation between p , the initial pressure of a mixed gas, and τ is expressed thus:

$$\tau(p-p_0)=\text{const.} \quad (1)$$

where p_0 is the critical pressure limit of explosion. Accordingly, there holds a linear relation between p , the total pressure of a mixed gas, and $1/\tau$.

In the following equation proposed in Report I:

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

The time taken for peroxide to accumulate the limited amount X_c needed for explosion at the reaction temperature is considered to be the induction period, and k_1 is to be proportional to the 1st order of the total pressure as seen in Report I. Hence, equation 2 becomes

$$\tau(p-p_0) = \frac{\sqrt{X_c}}{k_1} \equiv \frac{1}{\varphi}$$

which is in agreement with the experimental formula.

From the temperature coefficient of the value of φ , the apparent activation energy is found to be 19.9 Kcal. This value fairly agrees with the value 22.9 Kcal calculated as the difference between the temperature coefficient of X_c and k_1 .

The varied mixing ratios of oxygen show that the induction period is shortest in the case of the ratio of aldehyde to oxygen, 1:0.3, and that in the case of the ratio 1:0.2 the reaction velocity rapidly falls.

The Third High School, Kyoto.

(Received March 1st, 1945)