

# 前炎燃焼におけるホルムアルデヒド生成のおくれ

山崎 毅六, 山田 実

## Lag of Formaldehyde Formation in Pre flame Combustion

Kiroku YAMAZAKI and Minoru YAMADA

**ABSTRACT:** The work described was initiated to obtain a better understanding on the kinetics of pre flame slow combustion.

A small quartz spectrometer, a hydrogen discharge tube as light source and a quartz reaction chamber of diameter 33 mm, length 300 mm were employed. The temperature susceptibility of lag, the time required for the appearance of formaldehyde absorption caused by premixed fuel-air mixture enclosed in reaction chamber at given pre flame temperature, is measured under atmospheric pressure.

Assuming the reciprocals of lag are proportional to reaction rates of radical formation in pre flame combustion, apparent activation energies of these reactions are calculated.

It was found that these activation energies of fuels differ greatly according to their chemical structures, and they are in the following order:

Benzene > Ethyl-alcohol > *n*-Heptane > Toluene  
> Methyl alcohol > *i*-Octane, Acetone > *i*-Propylether

Concerning to engine experiences, when running conditions of engine become severe, the better the performance, the smaller the activation energy of fuel is.

Thus, *i*-propylether improves its octane rating at higher mixture temperature.

Tetraethyllead may be a feeder of active radicals into the oxidation mixtures under this experimental conditions, and could serve to cut down the lag of pre flame reaction.

The direct connection of formaldehyde formation rate under these experimental conditions to antiknocking property is not reasonable.

発動機燃料として代表的な純化合物の数種について、それぞれの化合物と空気との混合気を円筒形のシリカ反応室に常圧で入れ、吸収スペクトルをとり、中間化合物おもとにホルムアルデヒドの吸収があらわれるまでに要する時間、すなわちおくれの温度による変化をもとめた。

おくれが中間化合物の生成速度に逆比例するものとして、その温度による変化から、見かけの活性化エネルギーをもとめた。大きいものから順に

ならべると次のようになる。

ベンゼン > エチルアルコール > *n*-ヘプタン  
> トルエン > メチルアルコール > *i*-オクタン,  
アセトン > *i*-プロピルエーテル

活性化エネルギーの小さいものほど発動機の運転条件がひどくなつたときのアンチノック性の下りかたが少い。*i*-プロピルエーテルのオクタン価が混合気温度の上昇につれてよくなるのはこのためである。

四エチル鉛はこの実験条件ではおくれを短かくする。

1. 実験

(1) 装置 混合気の調製部と吸収スペクトル撮影部とからなる。装置の仕組は図-1 のように

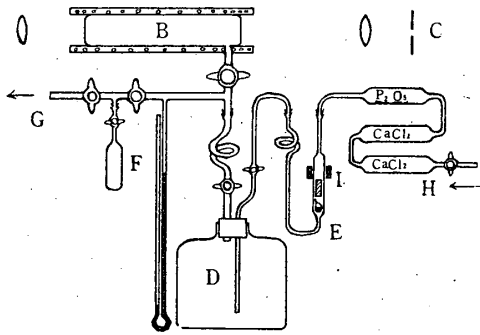


図-1

なり、試料を入れたガラスアンプルを E においてから全装置を排気して後に外部から磁石 I でそれを破る部分と 5l ガスだめ D, 塩化カルシウムと五酸化燐乾燥管 H, 添加剤貯槽 F からなっている。F は汚染をさけるためにできるだけ隔離してある。撮影部は光源 A, 内径 33 mm, 長さ 300 mm の円筒形シリカ反応室 B, 分光器 C, レンズからなっている。反応室のまわりに電熱線をまき、長軸方向の温度分布が一様になるようにつとめた。分光器はアダムヒルガ製の小型シリカ分光器で、光源はプロセス乾板に約 2200 Å まで感光する水素放電管である。図の G には拡散ポンプをふくむ排気系統がつづく。

(2) 試料 n-ヘプタン, i-オクタンはオクタン価格付け用の標準燃料をそのまま用い、ベンゼ

ン, トルエン, メチルアルコール, エチルアルコール, i-プロピルエーテル, アセトンは常法にしたがつて実験室で精製したものをを用いた。また, エチル液はエチルコーポレーション製のもので, 硝酸メチルは実験室で合成したものである。

(3) 方法 試料アンプルを E 部に入れた全装置を排気してから, I でそれを破り, 同時に乾燥空気を H から吸いこませて試料を蒸発させながら空気と混合させ, 試料ガスを調製して D にくわえる。排気した反応室 B を豫定温度において D から試料ガスを送ると同時に反応室の温度を毎分約 8°C の定速であげながら, 20°C ごとに露光して, 吸収帯のあらわれる温度をさがす。次にその温度よりやや低い温度からはじめて, 一定温度に保ちながら一定時間ごとに吸収スペクトルをとる。温度をかえて同じことをくりかえし, 変化がおきるまでの時間と温度との関係をもとめる。中間化合物としてフォルムアルデヒドをとつたが, ベンゼンとトルエンではそれ自身の吸収帯と重なり合つてはつきりしないので, ほかの変化によることにした。すなわち, これらでは吸収帯が 2750 Å までのびる点をとつた。

感光膜にはすべてプロセス乾板を用い, 毎回の露光時間を 10 sec にきめ, 現像液組成, 現像温度, 現像時間を一定にした。温度は反応室 B の外がわ, 電熱線の内がわの間で測つたので, 温度差を補正した。

2. 測定結果

実験してもとめた温度とおくれとの関係をと

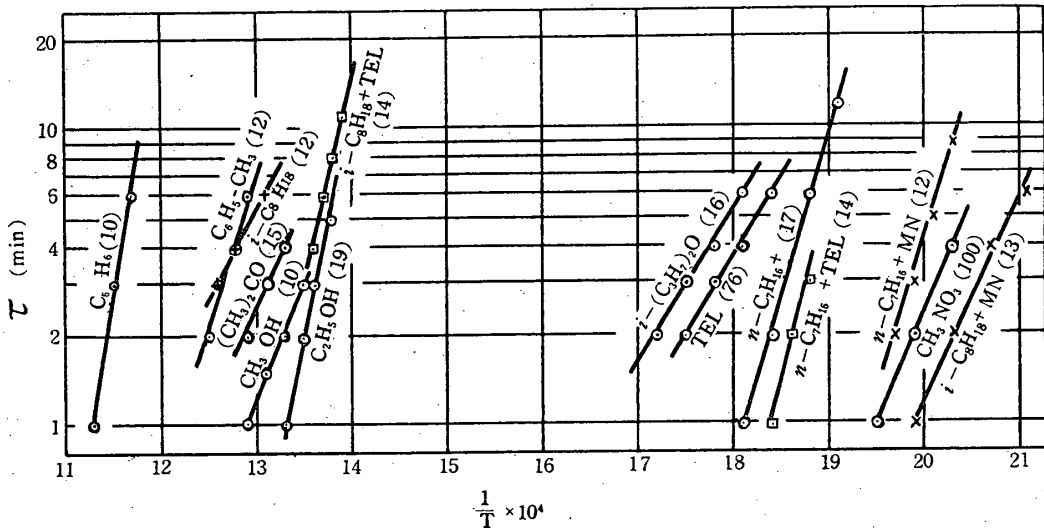


図-2

まとめれば図-2 のようになる。図の各線にそえた数字は試料混合気の組成を化合物に対する空気重量比であらわしたものである。

ベンゼンとトルエンをのぞき、いずれにおいてもフォルムアルデヒドの吸収がみとめられた。

図-2 からわかるように、おくれの温度による変化のもつとも大きいものはベンゼン、もつとも小さいものは *i*-プロピルエーテルである。

*n*-ヘプタンと *i*-オクタンにそれぞれエチル液

(四エチル鉛 61%) を 0.4% 加え、また硝酸メチルを前者に 4%、後者に 8% 加えた結果も図-2 にある。これらの添加剤を加えたものはいずれもフォルムアルデヒドの吸収をしめし、おくれがかえつて小さくなる傾きをしめす。硝酸メチルを加えたときには吸収をおこす温度がはなはだしく下る。

各試料の温度と吸収帯との関係を表-1 にまとめる。

表 1

化合物	おくれ変化測定温度 (°C)	温度 (°C)	吸収波長 (Å)
<i>n</i> -ヘプタン	250~280	~260	2516, 2562, 2616
		~280	2516, 2562, 2616, 2760
		280~520	CH <sub>2</sub> O
		280~600	<2800
<i>i</i> -オクタン	490~520	480~540	CH <sub>2</sub> O
		300~700	<2800
ベンゼン	580~610	~300	<2660, ベンゼン帯
		560~600	<2750
トルエン	500~530	~400	<2600, トルエン帯
		540~600	<2750
メチルアルコール	470~500	500~520	CH <sub>2</sub> O
エチルアルコール	450~480	500~540	CH <sub>2</sub> O
<i>i</i> -プロピルエーテル	280~310	300~420	CH <sub>2</sub> O
		300~500	2700~3000
アセトン	470~500	540~580	CH <sub>2</sub> O
エチル液	270~300	~300	<2600
硝酸メチル	220~240	280~460	NO <sub>2</sub>
		420~600	NO
<i>n</i> -ヘプタン +エチル液	260~275	240~600	<2500
		260~400	CH <sub>2</sub> O, 2600~2700
<i>i</i> -オクタン +エチル液	440~460	420~500	<2500
		440~480	CH <sub>2</sub> O
<i>n</i> -ヘプタン +硝酸メチル	220~235	220~380	CH <sub>2</sub> O
		220~400	<2800

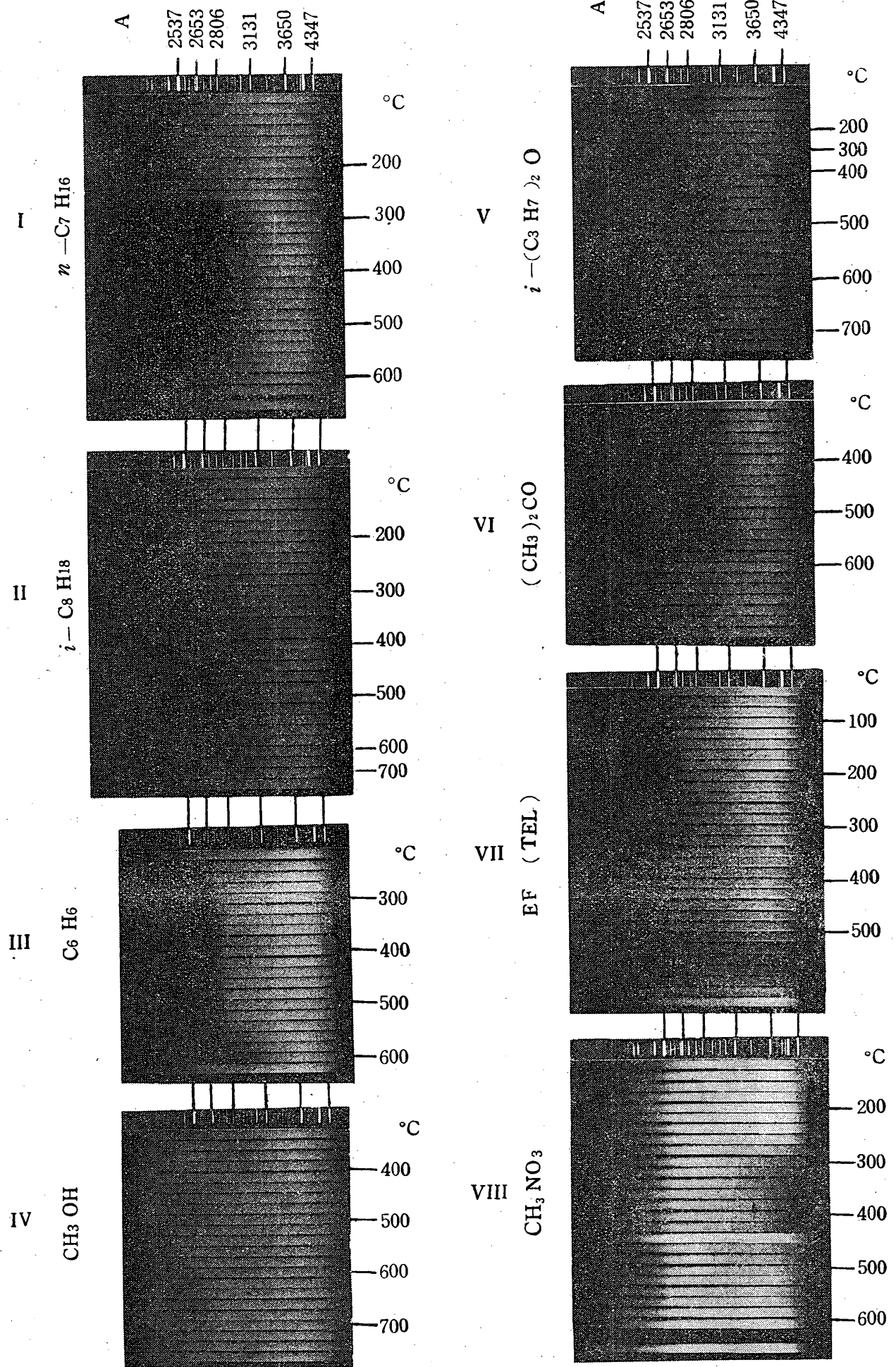
表において温度という項は反応室温度を定速度で上げたときに吸収のおきる温度であり、一定温度で吸収のおきるまでの時間を測定した温度をおくれ変化測定温度としてしめた。後者は前者よりも試料ガスの熱経歴が少いものであるから、温度が高くなることが多い。

各試料混合気の吸収スペクトルについてわかることは次のとおりで、おもな写真をとりまとめて

しめす。

(1) *n*-ヘプタン (写真 I)

~260°C 近くまで 2510, 2560, 2615 Å に吸収があり、Ubbelohde の X 化合物<sup>(1)</sup> と同じものである。これは 280°C になつて 2800 Å 以下に全吸収がおきると同時になくなる。2800~3200 Å のフォルムアルデヒド吸収帯は 280°~520°C の間にあらわれる。温度が昇ればこれもなくなり、全



吸収もその領域がせまくなり、600°C になればはじめの状態にもどる。

(2) *i*-オクタン (写真 II)

~280°C 近くまで、2510, 2560, 2615, 2760 Å の吸収があり、300°C になれば短波長部から全吸収が長波長部にまでのびる。480°~540°C にフォルムアルデヒドが生成すれば全吸収は 2800 Å までのびるが、700°C になればきえる。*n*-ヘプタンと同じ中間化合物であるらしい。

(3) ベンゼン (写真 III)

~300°C まで 2670 Å 以下にベンゼン固有の吸収帯がある。これは 500°C 近くになればきえ、短波長部の全吸収がおこり、600°C でそれは 2750 Å までのびる。*n*-ヘプタンと同じ中間化合物らしいが、フォルムアルデヒドの吸収はたしかめられない。

(4) トルエン

~400°C まで 2600 Å 以下にトルエン固有の吸収があらわれ、540°C から短波長部の吸収がおきる。580°C になれば 2750 Å 以下の全吸収がおきる。この模様はベンゼンによく似ている。フォルムアルデヒドはみとめられない。

(5) メチルアルコール (写真 IV)

500°~520°C にフォルムアルデヒドの吸収がおきる。これ以上の高温ではこの吸収はきえる。炭化水素のような短波長部における吸収はみとめられない。

(6) エチルアルコール

フォルムアルデヒドの吸収はメチルアルコールに似ている。

(7) *i*-プロピルエーテル (写真 V)

300°~420°C にフォルムアルデヒドがあらわれる。同時に、2700~3000 Å に全吸収がおきる。これは 500°C になればきえる。ほかの化合物にみとめられないものである。

(8) アセトン (写真 VI)

~560°C までは 2600~3200 Å のアセトン固有の吸収があらわれる<sup>(2)</sup>。540°~580°C にフォルムアルデヒドがみとめられる。

(9) エチル液 (写真 VII)

~300°C まで 2600 Å 以下に固有の全吸収がおき、炭化水素における X-化合物とよく似ている。300°C~480°C でこの吸収は短波長部にうつる。

480°C 以上であらわれる吸収は 300°C 以下におけるものところがつて全吸収である。

(10) 硝酸メチル (写真 VIII)

280°~460°C に酸化窒素の二群からなる吸収<sup>(3)</sup>があらわれる。420°C 近くでは二酸化窒素が変化して長波長部の吸収がなくなり、酸化窒素の吸収<sup>(4)</sup>が 600°C までみとめられる。二酸化窒素の吸収がおきる点をとる。

(11) *n*-ヘプタン + エチル液

260°~400°C にフォルムアルデヒドの吸収がおきる。同時に 2600~2700 Å の全吸収がおきる。この点はエチル液を加えないときとちがう。240°C 以上で 2800 Å 以下の全吸収がおき、温度が上げれば次第にへつて 600°C になればなくなる。四エチル鉛を加えてもフォルムアルデヒドを生成する。

(12) *n*-ヘプタン + 硝酸メチル

220°~380°C はフォルムアルデヒドがあらわれる。同時に 2800 Å 以下の全吸収がおき、温度が上げれば次第にへつて、480°C で全部なくなる。全吸収のなくなる温度が *n*-ヘプタンより低くなる。

(13) *i*-オクタン + エチル液

440°~480°C にフォルムアルデヒドがみとめられる。420°~500°C に 2500 Å に達する全吸収がおきるが、フォルムアルデヒドがあらわれる前後にきえてなくなる。

### 3. 見かけの活性化エネルギー

おくれと温度との関係をしめした図-2 から、中間化合物の生成速度がおくれに逆比例するとしてそれぞれの化合物について見かけの活性化エネルギーをもとめてみると表-2 のようになる。ベンゼンが最高値をしめし、*i*-プロピルエーテルが最低値をしめしている。*i*-オクタン、アセトンの活性化エネルギーは小さく、エチルアルコール、*n*-ヘプタンのそれは大きい。

表-2. 見かけの活性化エネルギー

化合物	活性化エネルギー (kcal/mol)	化合物	活性化エネルギー (kcal/mol)
<i>n</i> -ヘプタン	51	メチルアルコール	34
<i>i</i> -オクタン	30	エチルアルコール	66
ベンゼン	95	<i>i</i> -プロピルエーテル	27
トルエン	46	アセトン	30

#### 4. 結果について

常圧において、実験した温度範囲では、ベンゼンはおもつとも変化しにくく、*n*-ヘプタンはおもつともしやすいことが図-2 からわかる。酸化に抵抗する強さを、温度の高低でくらべたわけであるから、おくれの温度に対する感度がちがえば、ずつと短い時間のおくれの領域ではこのような関係がなりたつとは限らない。すなわち、図-2 のしめすように、ベンゼンのおくれの温度変化は大きく、*i*-オクタン、*i*-プロピルエーテルのそれらは小さい。そこで、おくれのごく短かく、温度の高い領域では、反応開始温度の高いベンゼンが低い*i*-オクタン、アセトンよりもかえつて変化しやすくなることのできる。すなわち、おくれそのものよりも、その温度による変化が意味をもつ。図-2 において、左によつてしかも傾きのゆるい直線をしめす化合物が変化しにくいといえる。

吸収スペクトルによつて酸化の機構にふれた研究は少ないが、<sup>(5)-(10)</sup> この仕事のように、温度変化を問題にしたものはない。

ほかの方法でもとめた前炎燃焼の温度係数をアンチノック性に結びつけた研究<sup>(11)</sup> によれば、係数の小さいものほどアンチノック性がよいことになつてはいるが、ベンゼンにはふれていないし、また、ここでわかつたその性質から、この説をそのままとめるわけにはいかない。また、ノッキングに直接関係のある過酸化物をまず生成し、それがフォルムアルデヒドにかかわることがわかつてはいるが<sup>(9)</sup>、フォルムアルデヒドのあらわれるおくれだけからアンチノック性を論議できない。

しかし、表-2 にまとめた活性化エネルギーの大きいものは小さいものよりも発動機の運転条件が苦しくなつたときに、そのアンチノック性のわるくなる程度が大きいことはたしかである。まえに、山崎は CFR 発動機で *i*-プロピルエーテルのオクタン価が混合気温度の上るにつれて大きくなることをしめしたが<sup>(12)</sup>、この関係によつて説明できる。表-2 にしめした数値は断熱圧縮でもとめた自己着火温度から算出した数値<sup>(13)</sup> と大きさの順が定性的に合つている。

エチル液を加えたときには、図-2 からわかるように、おくれを短かくして、反応を促進している。これを裏づける説<sup>(14)(15)</sup> もあれば、アルデヒ

ド過酸化物の生成をおさえるという報告<sup>(16)</sup> もある。発動機の研究でアンチノック剤が酸化を促進することもたしかめられている<sup>(17)</sup>。

Baldin<sup>(15)</sup> のいつているように、四エチル鉛は酸化反応において活性ラジカルを供給し、反応を始動する。それによつておくれが短くなるために、燃焼がゆつくり進むとすれば、この実験事実にも矛盾がない。同様にすれば、オレフィン類のアンチノック性のよいことも説明できる。

したがつて、過酸化物につづいて生成するフォルムアルデヒドのできる速度を直接にアンチノック性に結びつけることは無理である。

#### 5. まとめ

*n*-ヘプタン、*i*-オクタン、ベンゼン、トルエン、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトンおよび *i*-プロピルエーテルについて、それらの空気混合気の前炎燃焼における中間化合物生成のおくれを吸収スペクトルによつて常圧の下に測定した。

ベンゼン、トルエンについては、最初に中間化合物があらわれる点、その他のものについては、フォルムアルデヒドがあらわれる点をおくれの終点とし、その期間に前炎燃焼を動かす中間化合物が生成するものとして、このおくれから見かけの活性化エネルギーをもとめてくらべた。その大きいものから列べれば次の順になる。

ベンゼン > エチルアルコール > *n*-ヘプタン  
> トルエン > メチルアルコール > *i*-  
オクタン、アセトン > *i*-プロピルエーテル

この順はベンゼン、*n*-ヘプタン、*i*-オクタンについて断熱圧縮による自己着火おくれからもとめたものと合う。

活性化エネルギーの小さいものほど発動機の運転条件の変化に対してアンチノック性が鈍感で、条件が苦しくなつてもアンチノック性をわるくする程度が小さい。*i*-プロピルエーテルは混合気温度が高くなるにつれてオクタン価が高くなることを説明できる。

四エチル鉛はこの実験条件では前炎燃焼おくれを短かくし、過酸化物の生成を促進する。

フォルムアルデヒドの生成の程度とアンチノック性とを直結することは無理である。

研究の一部は文部省科学研究費によつた。

理工研第6回定期講演会(1950年6月)に発表した。

#### 引用文献

- (1) A. R. Ubbelohde: *Proc. Roy. Soc.*, **A** 152 (1935) 378.
- (2) E. J. Bowen and H. W. Thompson: *Nature*, 133 (1934) 571.
- (3) A. G. Gaydon: *Spectroscopy and Combustion Theory*, Lond., (1948).
- (4) S. M. Naudé: *Phys. Rev.*, 36 (1930) 333.
- (5) 宮西通可: *応用物理*, 12 (1943) 353.
- (6) 加藤セチ, 染野藤子: *理研彙報*, 21 (1942) 256.
- (7) 染野藤子: 同上, 277.
- (8) 外村シズ: 同上 774.
- (9) M. R. Barusch, H. W. Crandall, J. Q. Payne and J. R. Thomas: *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 2764.
- (10) 中田金市: *運輸技術研究所報告*, 1 (1951) 57.
- (11) A. S. Sokolik: *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, 11 (1939) 379.
- (12) 山崎毅六, 小栗正哉: *燃料協会誌*, 22 (1943) 323.
- (13) W. Jost and H. Teichmann: *Naturwiss.*, 27 (1939) 318.
- (14) L. M. Pidgeon and A. C. Egerton: *J. Chem. Soc.*, (1932) 676.
- (15) E. J. Baldin: *3rd. Symposium on Combustion & Flame & Explosion Phenomena*, (1949) 386.
- (16) A. C. Egerton, F. L. Smith and A. R. Ubbelohde: *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A** 234 (1935) 433.
- (17) R. O. King: *Can. J. Res.*, 25 **F** (1947) 326.