

加熱フィラメントを用いたアルコールの酸化

清水健志^{*1}、清水悠功^{*2}、加藤雅広^{*2}、岡本司^{*2}、広瀬洋一^{*3}、盛口襄^{*4}

Oxidation of Various Alcohols Using Heated Metal Filament

by

Kenji SHIMIZU^{*1}, Hironori SHIMIZU^{*2}, Masahiro KATO^{*2}, Tsukasa OKAMOTO^{*2},
Yoichi HIROSE^{*3} and Jou MORIGUTI^{*4}

(Received on March 31, 2007 & accepted on June 12, 2007)

Abstract

Various alcohol solutions are oxidized using a heated metal filament. The oxidation occurs at more than 1000°C. The utilized alcohols are methanol, ethanol, 1-propanol and 2-butanol. The color of the alcohol solutions varied from clear to yellow after 20 minutes of oxidation except for methanol. The pH value of all the alcohols decreased from 7 to 4 after oxidation. The alcohols were decomposed and oxidized by thermoelectrons from the heated filament, and an oxidation mechanism is proposed.

Keywords: alcohol solution, ethanol, oxidation, pH value, thermoelectron, heated filament, oxidation mechanism

1章 緒言

アルコール、特にエタノール(C_2H_5OH)は飲料品、医薬品、化粧品、溶剤など産業分野では幅広く使われている¹⁾。また、メタノール(CH_3OH)は酢酸の原料として使われている。最近、バイオ燃料としてガソリンの代替や燃料電池の燃料、原料としても注目されている²⁾。アルコールの酸化実験は良く知られており高校の教科書、参考書にも紹介されている。例えば、メタノールの酸化では、加熱した酸化銅(CuO)をメタノール蒸気中に入れると、メタノールはホルムアルデヒド($HCHO$)に酸化され、酸化銅は銅(Cu)に還元される。また、エタノールの酸化では、硫酸酸性ニクロム酸カリウム水溶液と共に加熱するとアセトアルデヒド(CH_3CHO)に変化する事がカラー写真つきで説明されている³⁾。

この酸化実験は、酸化銅などの酸化物が持つ酸素を使ってアルコールを酸化しているが、アルコールが自ら持つ酸素を使った酸化もある。その一つが発酵である。発酵とは、微生物による糖質の嫌氣的分解、すなわち、分子状酸素(通常酸素 O_2)の関与なしに行なわれる分解をいう、と定義されている⁴⁾。日本酒(エタノール)を常温で長時間放置すると、自然に酸化され、酢酸になる事は良く知られている。これは微生物による発酵である。

ところで、大気中の酸素を使わない酸化反応は微生物特有のものであろうか。我々はCVD法(化学気相堆積法)を用いてダイヤモンド薄膜やCNF(カーボンナノファイバー)の合成を行なっているが、その時、炭素源の原料としてアルコール(主としてメタノールやエタノール)を使う事が多い⁵⁾。通常、メタノール蒸気中で金属フィラメントを2000°Cに加熱して炭素系固体(ダイヤモンドやCNF)を成長させている。しかし、もし、メタノール溶液中(液相中)で同じ事をする、どうなるのか試みたところ、メタノール溶液のpHが7(中性)から4(酸性)に減少する事を見出した。これは、中性のアルコールが酸に変化した事を示している。すなわち、メタノールが酸化されたのである。しかも、メタノール溶液の入った容器内の空気は酸化に関与していない事も分かった。この現象は、上述の微生物の発酵と良く似ているが、本実験には生物は関与していない。

本研究は、種々のアルコールを原料にし、空気中の酸素を使わずにアルコールの酸化と酸の生成およびそのメカニズムの検討を目的としている。基本となる装置の構成は、加熱用のタングステンフィラメントと電源、そして、ガラス容器と4種類のアルコールを使っている。

2章 実験方法

使用したアルコールは、メタノール(CH_3OH 、沸点64.6°C)、エタノール(C_2H_5OH 、沸点78.3°C)、1-プロパノール(C_3H_7OH 、沸点97.2°C)、2-ブタノール(C_4H_9OH 、沸点99.5°C)の4種類である⁶⁾。これらのアルコール溶液20mlを上部にガスの導入口と排出口を設けたガラス容器に入れ、溶液

* 1 工学研究科電気電子システム工学専攻 修士課程
* 2 電子情報学部 学部生
* 3 工学部電気電子工学科 教授
* 4 渋谷教育学園幕張高等学校 非常勤講師

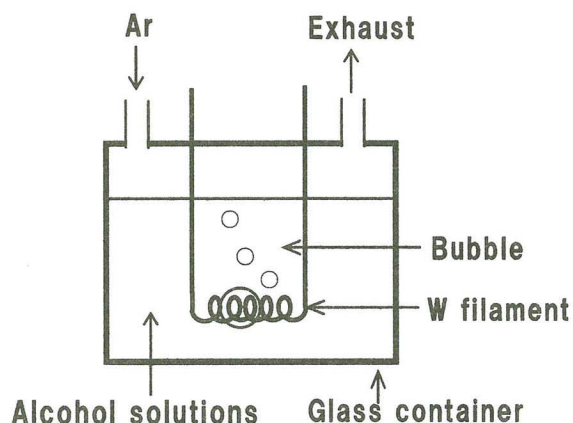


Fig.1 Schematic illustration of experimental device.

中に直径0.2mmのタングステンフィラメント(以後、Wフィラメントと記す)を浸すように設置した。実験は、まず、容器内の空気を追い出すためにアルゴンガス(Ar)を導入させ、完全に空気をパージした後、Wフィラメントに通電加熱してアルコールを沸騰させた。フィラメント温度は500~2000℃に変化させた。反応時間は20分である。図1に実験装置の構成を示す。

3章 実験結果および検討

4種類のアルコールをWフィラメント温度1400℃で20分間加熱した後の写真を図2に示す。メタノールは無色のままであったが、エタノールは淡い黄色、1-プロパノールは濃い黄色、そして2-ブタノールは黒色になった。しかし、単なるアルコールランプ炎でガラス容器の下から加熱しても、このような色の変化は起こらない。溶液の色が変化した事は何らかの化学反応が起こったと推定される。

これは、加熱フィラメント近傍は気泡(気相)になっており、その気相中で起こった反応であることを示している。また、実験後の溶液のpH値を測定したところ約4になっている事も分かった。アルコールはもともと中性であり、pH値は7である。それが減少したという事

は、中性のアルコールが酸性の溶液(例えば、酢酸やギ酸)に変化したという事である。しかし、ガラス容器中の空気(酸素)はArガスによってパージしているため、空気中の酸素は酸化反応に関わっていないことは明白である。酸が生成した間接的な証拠として、酢酸特有の刺激臭があった。

この酸化反応と溶液の色の変化を解明するために、まず、エタノールを代表例として選び、加熱フィラメント温度をパラメータにした時のエタノール溶液のpH値と反応時間の関係を調べた。図3(a)にその結果を示す。加熱フィラメント温度を500℃にすると、エタノールの沸点は78.3℃なので、溶液は激しく沸騰するが、酸化反応は起こらず、溶液は無色のままであり、pH値も7のままで変化しない。しかし、1000~2000℃では実験開始5分でpH値が4.5~5.5まで減少し、弱い酸性(5~6.9)~中程度(3.6~4.9)の酸性を示した。そして、20分後は中程度の酸であるpH値が4まで減少した。この事は、エタノール溶液中の化学変化には、加熱フィラメント温度が効いており、1000℃以上は必要である事を示している。

この結果を受けて加熱フィラメント温度を1400℃一定の条件で、4種類のアルコール溶液のpH値と反応時間の関係を調べた。その結果を図3(b)に示す。全てのアルコール溶液のpH値は、反応時間の経過と共に減少しており、20分後にはpH値は4になっていた。すなわち、このpH値が減少する結果は、エタノールのみの現象ではない事も分かった。特に、炭素原子を4個持っている2-ブタノールはpH値が3.5まで減少しており、強い酸(pH1~3.5)になっていた。以上の結果をまとめると、全てのアルコールを使って実験はしていないが、本実験から予想される結論は、アルコール溶液中で金属フィラメントを1000℃以上に加熱すると、中程度の酸~強い酸に変化する事はほぼ間違いないであろう。

4章 アルコールの酸化とそのメカニズム

なぜ、アルコール溶液中のWフィラメントを100

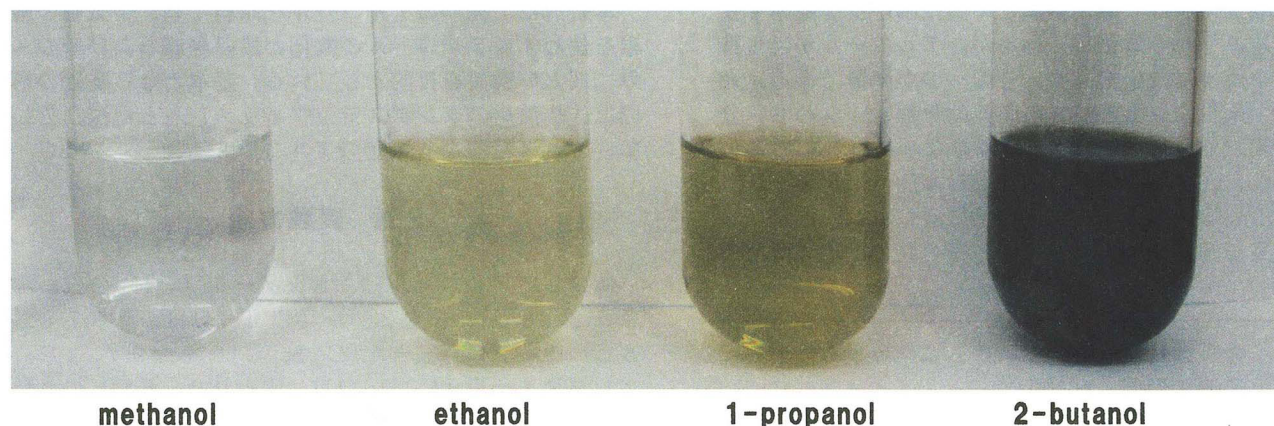


Fig.2 The color of the alcohol solutions heated 1400℃ using a tungsten filament after 20 minutes.

0℃以上に加熱すると酸化反応が起こるのかを考察する。はっきりしている事は、アルコール溶液中の液相反応ではない。

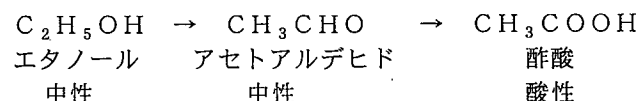
まず、反応が起こっている領域、場所を考える。4種類のアアルコールの沸点を考えると、Wフィラメント1400℃の温度では、アルコール溶液は沸騰しており、加熱フィラメント近傍には大小の気泡が発生している(図1参照)。その気泡の中はアルコールの蒸気やガスである。すなわち、加熱フィラメント近傍の気泡内(気相中)で起こる熱電子によるアルコール蒸気の分解とそれによって生じたラジカル反応(酸化反応、気相反応)であると考えられる。一般的なラジカルの生成方法として、熱、光、放射線、放電などが知られている⁷⁾。本実験においては、加熱されたタングステンからの熱電子放出に関しては約1400℃で 10^{-4} Aの電子放出がある⁸⁾。また、気泡の中は常圧なので平均自由行程は数 μm ~数10 μm と小さいが、フィラメントの印加電圧が約5Vである事も考慮すると、熱電子はアルコール分子を分解するエ

ネルギーを持っているものと考えられる。

先の図3で示した加熱フィラメントの温度が1400℃以上でアルコールは速やかに分解し、酸化される結果を支持するデータを図4に示す。この図は、メタノールを加熱フィラメントで分解した時に、どういうガスが生成したかをガスクロマトグラフを使って分析したものである。図から明らかなように、500℃以下ではメタノールは全く分解しない事、また1400℃以上では水素ガス(H_2)と一酸化炭素(CO)に完全に分解される事を示している。しかも、水素と一酸化炭素の比は2対1と完全に化学量論比となっている。また、メタン(C_2H_4)やエチレン(C_2H_4)は生成しない事も分かった。

一方、エタノールを熱フィラメントで分解すると、得られる気体は H_2 が45%、 CO が35%、 CH_4 が12%、 C_2H_4 が8%となった。先に説明した酸化によるエタノール溶液が黄色に変色したのは、上記の炭化水素、特にエチレン(C_2H_4)が分解された事が原因と考えられる。すなわち、エチレンが熱分解(さらに還元)され、炭素系の固体である煤、黒鉛やタール状の炭素質(C-H系)になり、酸の中に溶けたと考えられる。エチレンを1400℃程度で熱分解すると大量の煤やタール状の炭素が生成する事は、別の実験で確認している。炭素数の多い1-プロパノールや2-ブタノールを熱分解するとさらに濃い黄色(タール状の炭素が多い)や黒色(煤が多い)になったのは、多量のエチレンが生成する事に対応しており、当然の結果である。

次に、具体的なアルコールをエタノールとし、酸化メカニズムについて説明する。エタノール(中性)は酸化されると、アセトアルデヒド(中性)を経て、さらに酢酸(酸性)にまで変化する。



エタノールの酸化過程は水素原子の引き抜きや酸素原子の付加であると考えられる。水素の引き抜き(-H)も、酸素原子の付加(+O)も、見方を変えれば酸化反応である。では、酸化を起こすきっかけとなったものは、先

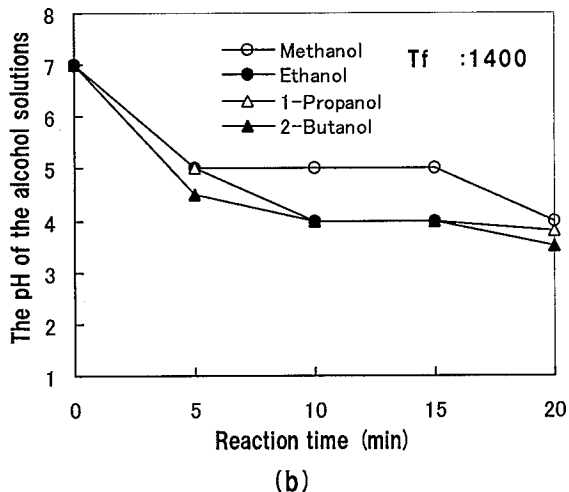
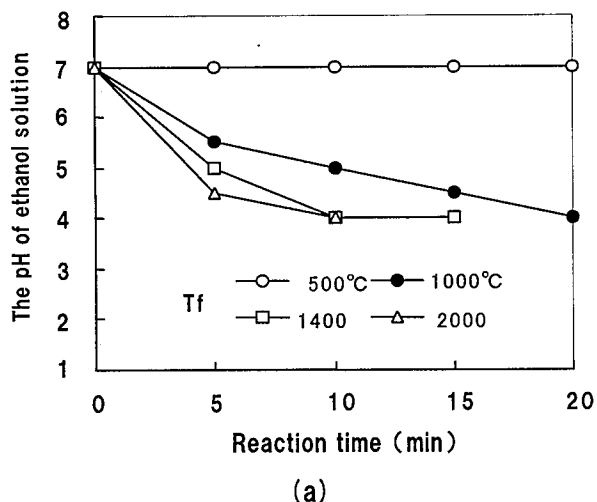


Fig.3 Relationship between reaction time and the pH of the various alcohol solutions.
(a) Parameter : filament temperature Tf
(b) Parameter : various alcohol solutions

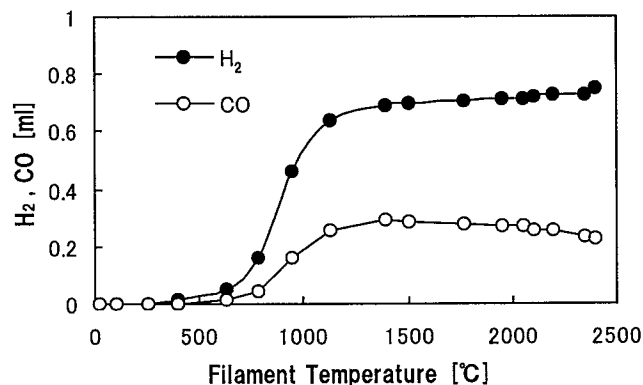


Fig.4 Relation between filament temperature and methanol pyrolysis.

