

提出 平成 16 年 11 月 24 日

実験題目	8 エステルの加水分解		
学生番号	1483046G	氏名	木戸口聡
共同実験者名	岸本, 小串, 酒井		
実験日	11/15 , 11/17		

1 実験の目的

化学反応式に直接的に関与せず、反応速度の増大あるいは減少をもたらす物質を触媒と呼ぶ。触媒反応は均一系反応と不均一系反応に大別できる。前者は触媒の相が反応物質および生成物質のそれと同じ場合に相当し、後者は異なる場合をいう。触媒反応の反応速度は触媒の種類、触媒濃度、反応物質と触媒の接触状態に依存する。本実験は、均一系触媒反応の代表例である酢酸メチルの加水分解反応に対する反応速度の酸触媒濃度による変化について調べる。

2 理論

酢酸メチルの加水分解、



では、酸を加えても塩基を加えても反応速度は増大する。これは酸、塩基が共に触媒として作用するためである。ここでは、一定温度条件下、酸触媒 (HCl) を用いた液相均一触媒反応における、反応速度定数の酸濃度依存性について検討する。式 (1) で示される反応は、本来 $r \propto C_E \cdot C_S$ なる 2 次反応であるが、水が多量に存在する場合にはなる 1 次不可逆反応とみなすことができる (擬 1 次反応)。ここで、 C_E, C_S はそれぞれ、エステルと水の濃度を示す。1 次反応速度式は、反応速度定数を k とおくと

$$-\frac{dC_E}{dt} = kC_E \dots\dots\dots (2)$$

あるいは、すでに分解してしまったエステルの量を X [mol/l] とすると

$$-\frac{dX}{dt} = k(X_0 - X) \dots\dots\dots (3)$$

と表される。ここで、 X_0 は時間 $t=0$ において存在したエステルのモル濃度である。上式を積分して、 $t=0$ で $X=0$ とおくと

$$\ln \frac{X_0}{X_0 - X} = kt \dots\dots\dots (4)$$

式 (4) から各時間 t における分解エステルの量 X を測定することにより k が求められる。

式 (4) は $t=0$ を基準にしているが、実験開始より小時間経過後 (t_1) を基準にした方が、データ整理上、都合がよい場合もある。 $t=0$ から t_1 時間後までに分解したエステルの量を X_1 とすると、式 (4) は

$$\ln \frac{X_0}{X_0 - X_1} = kt_1 \dots\dots\dots (5)$$

式 (4), 式 (5) の両式から

$$\ln \frac{X_0 - X_1}{X_0 - X} = k(t - t_1) \dots\dots\dots (6)$$

測定した $(t - t_1), (X_0 - X_1), (X_0 - X)$ の値を式 (6) に代入することにより、 k が求められる。

3 実験方法

1 日目

1. 約 0.1 N の水酸化バリウム水溶液はすでに調製してあったので、この水溶液の濃度を滴定するために濃

- 度を正確に定めた約 0.1 N のシュウ酸標定液を調整した。まず、電子天秤上で薬包紙にほぼ計算量のシュウ酸を秤量した。また、この際秤量したシュウ酸の質量を記録した。
- 次に、250ml メスフラスコに 1 で秤量したシュウ酸を移した。
 - 2 のメスフラスコの標線以下 (約半分) の所まで蒸留水を注入し、シュウ酸を溶解させるため、メスフラスコの蓋をして上下によく振った。
 - メスフラスコの標線まで蒸留水を追加し、蓋をして上下に振った。
 - 1~4 の操作で調整した約 0.1N シュウ酸標定液の濃度を計算し記録した。
 - この約 0.1N シュウ酸標定液を用いて約 0.1N 水酸化バリウム水溶液を 3 回滴定をし、その滴定量を記録した。
 - 触媒用の塩酸を 0.1,0.2,0.4,0.8N の 4 種類調製するため、まず、0.8N の塩酸を調製した。これを希釈し、0.4,0.2,0.1N の塩酸を調整した。
 - 7 で調製した、0.4N の塩酸をメスピペットで 5ml とり、水酸化バリウム標定液で 3 回滴定をし、その滴定量を記録した。
 - 恒温槽のスイッチを入れ、30 にセットした。
 - 7 で調製した 0.8N および 0.4N 塩酸を反応器に 300ml 入れ、攪拌器をセットし恒温槽に浸した (反応は 0.8N、0.4N 塩酸の 2 つの場合を同時進行で行った)。
 - 蒸留水 50ml を入れた三角フラスコを 15 個ほど用意した。
 -) 恒温槽の温度が 30 に到達したので、エステル 15ml を反応器内に注入し、この時点をも $t=0$ としてストップウォッチをスタートさせた。また、反応器内は完全混合条件を維持した。
 - 5 分間隔で 5ml メスピペットでサンプリングを行い、11 で用意した三角フラスコに直ちに注入し、よく振って蒸留水と混合させた。また、サンプリングの時間も同時に記録した。
 - サンプリングした反応液にフェノールフタレイン溶液を 2 滴加え、水酸化バリウム標定液で滴定した。また、この滴定量を記録した。
 - 13,14 の操作を 90 分間行い、最初のサンプリング時間を t_1 とした。
 - 90 分間のサンプリング終了後、攪拌器および恒温槽のスイッチを止めて、反応器内に残留している反応液を活栓つき三角フラスコに移し、次回の実験まで放置した。

2 日目

- 前回放置してあった 0.8N および 0.4N の反応液 ($t = \infty$) を水酸化バリウム標定液で滴定し、滴定量を記録した。
- 恒温槽のスイッチを入れ、温度を 30 にセットした。
- 反応器に 0.2N および 0.1N 塩酸をそれぞれ 300ml 入れ、恒温槽に浸した。(反応は 0.2N、0.1N 塩酸の 2 つの場合を同時進行で行った)。
- 蒸留水 50ml を入れた三角フラスコを 15 個ほど用意した。
- 恒温槽の温度が 30 に到達したので、エステル 15ml を反応器内に注入し、この時点をも $t = 0$ としてストップウォッチをスタートさせた。また、反応器内は完全混合条件を維持した。
- 5 分間隔で 5ml メスピペットでサンプリングを行い、4 で用意した三角フラスコに直ちに注入し、よく振って蒸留水と混合させた。また、サンプリングの時間も同時に記録した。
- サンプリングした反応液にフェノールフタレイン溶液を 2 滴加え、水酸化バリウム標定液で滴定した。また、この滴定量を記録した。
- 6,7 の操作を 90 分間行い、最初のサンプリング時間を t_1 とした。
- 90 分間のサンプリング終了後、攪拌器および恒温槽のスイッチを止めて、反応器内に残留している反応

液を活栓つき三角フラスコに移し、次回の実験まで放置した。

3日目

1. 前回放置してあった 0.2N および 0.1N の反応液 ($t = \infty$) を水酸化バリウム標定液で滴定し滴定量を記録した。

4 実験結果の整理

4.1 0.1N シュウ酸 250ml の調整

シュウ酸は、2 価、分子量は 126.07g/mol、また、実験で用いたシュウ酸は含有率が 99.5 % であるので、0.1N シュウ酸 250ml では、

$$\frac{\frac{250}{1000} \text{l} \times 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 126.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0.995} = 1.58379\text{g}$$

のシュウ酸が必要である。

実験では 1.5838g を測りとったので、規定度は $0.10000038\text{N} \approx 0.10000\text{N}$ である。

4.2 水酸化バリウム水溶液の規定度の測定

水酸化バリウム水溶液のシュウ酸 15ml に対する滴定結果を表 1 に示す。

表 1: シュウ酸を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で滴定した結果

	1 回目	2 回目	3 回目	平均値
滴定量 [ml]	6.47	6.79	6.83	6.78

よって水酸化バリウム水溶液の規定度は

$$\frac{0.10000\text{N} \times 15\text{ml}}{6.78\text{ml}} = 0.221\text{N}$$

である。

4.3 触媒用の塩酸 HCl の規定度の測定

調製した 0.2N 塩酸 (密度 $\rho = 1.18\text{g/mol}$ 、含有率 35%) 5ml を、水酸化バリウム水溶液を用いて滴定した。その滴定結果を表 2 に示す。

表 2: 塩酸を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で滴定した結果

	1 回目	2 回目	3 回目	平均値
滴定量 [ml]	8.75	8.82	8.81	8.79

よって 0.2 N の正確な規定度は

$$\frac{0.221\text{N} \times 8.79\text{ml}}{5\text{ml}} = 0.389\text{N}$$

である。

0.2 N の正確な規定度がわかったので他の 0.1N, 0.4N, 0.8 N についても正確に求め、表 3 にまとめた。

表 3: 各塩酸の正確な規定度

	0.1 N	0.2 N	0.4 N	0.8 N
規定度 [N]	0.0978	0.1944	0.3887	0.7773

4.4 $\ln \frac{S_\infty - S_1}{S_\infty - S}$ vs $(t - t_1)$ のプロット

第 3 章で述べた 1 回目、任意時間 t 後、および放置後のサンプル溶液の滴定に要した水酸化バリウム標定液の量を S_1, S, S_∞ とすれば、式 (6) 中の項 $(X_0 - X_1), (X_0 - X)$ はそれぞれ $(S_\infty - S_1)$ および $(S_\infty - S)$ に比例することが容易にわかる。これを考慮すれば、式 (6) は以下の様に書き換えられる。

$$\ln \frac{S_\infty - S_1}{S_\infty - S} = k(t - t_1) \quad \dots \dots \dots (7)$$

式 (7) より反応速度定数 K を求めるために $\ln \frac{S_\infty - S_1}{S_\infty - S}$ vs $(t - t_1)$ のプロットを行う。各サンプル溶液の滴定結果、式 (7) 中の $\ln \frac{S_\infty - S_1}{S_\infty - S}, (t - t_1)$ の値を表 4 ~ 表 7 に示す。

表 4: 0.1N 塩酸の反応液の測定結果

経過時間	滴定量	パラメータ	
		$(t - t_1)$	$\ln\{(S_\infty - S_1)/(S_\infty - S)\}$
t [s]	S [ml]	$(t - t_1)$ [s]	$\ln\{(S_\infty - S_1)/(S_\infty - S)\}$ [-]
314	4.19	0	0
613	4.29	299	0.0121
914	4.38	600	0.0230
1217	4.48	903	0.0354
1513	4.60	1199	0.0504
1809	4.71	1495	0.0644
2413	4.83	2099	0.0798
3027	4.95	2713	0.0956
3612	5.05	3298	0.1088
4522	5.23	4208	0.1332
5495	5.40	5181	0.1568
∞	12.53	-	-

表 5: 0.2N 塩酸の反応液の測定結果

経過時間	滴定量	パラメータ	
t [s]	S [ml]	$(t - t_1)$ [s]	$\ln\{(S_\infty - S_1)/(S_\infty - S)\}$ [-]
314	8.40	0	0
615	8.52	301	0.0139
910	8.60	596	0.0233
1212	8.71	898	0.0364
1520	8.83	1206	0.0508
1819	8.90	1505	0.0593
2417	9.08	2103	0.0816
3019	9.20	2705	0.0967
3613	9.45	3299	0.1289
4523	9.80	4209	0.1759
5425	10.13	5111	0.2223
∞	17.08	-	-

表 6: 0.4N 塩酸の反応液の測定結果

経過時間	滴定量	パラメータ	
t [s]	S [ml]	$(t - t_1)$ [s]	$\ln\{(S_\infty - S_1)/(S_\infty - S)\}$ [-]
325	9.12	0	0
615	9.39	290	0.0095
917	10.26	592	0.0408
1224	10.82	899	0.0615
1512	12.22	1187	0.1151
1816	13.07	1491	0.1491
2420	16.10	2095	0.2808
3013	17.94	2688	0.3701
3621	17.70	3296	0.3580
4533	20.20	4208	0.4921
5426	21.09	5101	0.5445
∞	37.63	-	-

表 7: 0.8N 塩酸の反応液の測定結果

経過時間	滴定量	パラメータ	
		$(t - t_1)$	$\ln\{(S_\infty - S_1)/(S_\infty - S)\}$
t [s]	S [ml]	[s]	[-]
320	18.34	0	0
623	19.89	303	0.0465
919	21.14	599	0.0856
1217	22.67	897	0.1356
1514	24.56	1194	0.2011
1814	26.70	1494	0.2809
2414	28.58	2094	0.3566
3018	30.78	2698	0.4532
3620	35.58	3300	0.7032
4507	36.82	4187	0.7794
5413	39.48	5093	0.9655
∞	52.48	-	-

5 報告事項

(1)

表 4~7 を元に図 1~図 4 に各サンプル溶液について $\ln \frac{S_\infty - S_1}{S_\infty - S}$ vs $(t - t_1)$ のプロットを行う。また、反応速度定数 k を求める。ここで最小二乗法を適用し、図 1~図 4 の直線の勾配 a 、即ち k を求める。直線をと置くと、 $y = \ln\{(S_\infty - S_1)/(S_\infty - S)\}$, $x = t - t_1$, $a = k$, $b = 0$ となる。最小二乗法による勾配 a の算出には GNUPLOT を用い、関数 $f(x) = ax$ と定義して、それぞれの規定度のデータと fitting を行い勾配 a を算出した。最小二乗法による勾配 a の算出結果を表 8 に示す。

表 8: 最小二乗法による勾配 a の算出結果

塩酸濃度 [N]	勾配 a (反応速度定数 k) [s ⁻¹]
0.0978	3.27832×10^{-5}
0.1944	4.11048×10^{-5}
0.3887	11.3287×10^{-5}
0.7773	18.7737×10^{-5}

(2)

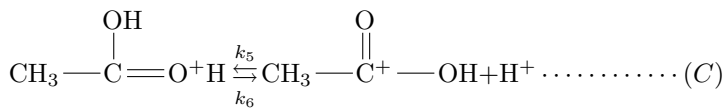
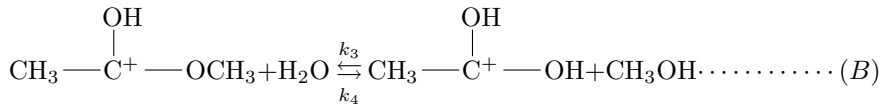
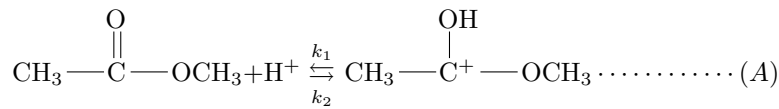
(1) により得られた k を塩酸濃度 N に対してプロットしたものを図 5 とした。

(1) と同様に最小二乗法により直線近似すると塩酸規定度 N と反応速度定数 k の関係式は

$$k = 23.7908 \times 10^{-5} N + 0.699877 \times 10^{-5}$$

となる。

ここで反応速度定数 k の触媒濃度による変化についての考察する。図 5 より反応速度定数 k は塩酸濃度 N (即ち触媒濃度) に比例して増大していることがわかる。よって酢酸メチルの加水分解反応の速度は触媒濃度の一次反応であるといえる。酢酸メチルの加水分解反応 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$) は以下のような素反応からなる。



また、各反応速度式を以下に示す。

$$\begin{aligned} r_A &= k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] - k_2[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] \\ r_B &= k_3[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}] - k_4[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{OH}] \\ &= k_3[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}] \\ r_C &= k_5[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] - k_6[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] \end{aligned}$$

反応 (B) においては、水は過剰に存在するため、水を減少させようとする方向に反応が進む。つまり、左辺から右辺へ反応が起こりやすく、 k_4 は極めて 0 に近く無視できる。また、素反応 (B) は他の素反応 (A),(C) に比べて反応速度が非常に遅く、素反応 (B) の反応過程を律速段階と近似できる。素反応 (A),(C) は反応が非常に速く、部分的に平衡にあると見なせて (A),(C) の反応速度を 0 と近似できる。即ち、素反応 (A),(C) の反応速度はそれぞれ以下のようなものである。

$$\begin{aligned} r_A &= k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] - k_2[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] = 0 \\ [\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] &= \frac{k_1}{k_2}[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] \\ r_C &= k_5[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] - k_6[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] = 0 \\ [\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] &= \frac{k_6}{k_5}[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] \end{aligned}$$

全体の反応速度 r は素反応 (B) の反応速度 r_B に等しい。全体の反応速度 r は $r = -\frac{dC_E}{dt}$ であるので、

$$\begin{aligned} -\frac{dC_E}{dt} &= r_B = k_3[\text{CH}_3\text{COOCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}] \\ &= \frac{k_1 k_3}{k_2}[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}] \end{aligned}$$

水が多量に存在するので $r \propto C_E$ なる 1 次付加逆反応 (擬 1 次反応) とみなせるので、

$$-\frac{dC_E}{dt} = kC_E = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \text{ より}$$

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+] \text{ である。}$$

水は多量に存在するため $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定である。よって k が定数と見なせるので、反応速度定数 k と触媒濃度 $[\text{H}^+]$ の間には比例関係が成り立つ。

$$k = K[\text{H}^+]$$

したがって図5より得られた勾配は、上式における反応速度定数 K といえる。

$$K = 23.7908 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$$

また、 $k = K[\text{H}^+]$ となるので理論的にいえば、図5の直線は切片が0である。先程最小二乗法で求めた切片 b は -0.699877×10^{-5} であり非常に小さい値になっているため切片は0とみなせる。

理論的に図5を原点を通る直線として勾配を求めると

$$K = 25.0623 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1} \text{ となる。}$$

次に素反応 (B) の反応過程以外に素反応 (A),(C) を律速段階と近似して同様に考察する。

素反応 (A) を律速段階とした場合

素反応 (B),(C) は反応が非常に速く、部分的に平衡にあると見なせて (B),(C) の反応速度を0と近似できる。即ち、素反応 (B),(C) の反応速度はそれぞれ以下のようなものである。

$$\begin{aligned} r_B &= k_3[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}] - k_4[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{OH}] = 0 \\ [\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] &= \frac{k_4[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{OH}]}{k_3[\text{H}_2\text{O}]} \\ r_C &= k_5[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] - k_6[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] = 0 \\ [\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] &= \frac{k_6}{k_5}[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] \end{aligned}$$

全体の反応速度 r は素反応 (A) の反応速度 r_A に等しい。全体の反応速度 r は $r = -\frac{dC_E}{dt}$ であるので、

$$\begin{aligned} -\frac{dC_E}{dt} &= r_A = k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] - k_2[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] \\ &= k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] - \frac{k_2 k_4}{k_3} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \end{aligned}$$

図5を見てわかるように反応速度定数 k と触媒濃度 $[\text{H}^+]$ は比例関係にあり、原点を通ると推測できる。素反応 (A) を律速段階として求めた反応速度式は比例関係になるが、原点を通らないので律速段階は素反応 (A) ではないことがわかる。

素反応 (C) を律速段階とした場合

素反応 (A),(B) は反応が非常に速く、部分的に平衡にあると見なせて (A),(B) の反応速度を0と近似できる。即ち、素反応 (A),(B) の反応速度はそれぞれ以下のようなものである。

$$\begin{aligned} r_A &= k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] - k_2[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] = 0 \\ [\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+] &= \frac{k_1}{k_2}[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+] \\ r_B &= k_3[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}] - k_4[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{OH}] = 0 \\ [\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] &= \frac{k_3[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]}{k_4[\text{CH}_3\text{OH}]} \end{aligned}$$

全体の反応速度 r は素反応 (C) の反応速度 r_C に等しい。全体の反応速度 r は $r = -\frac{dC_E}{dt}$ なので、

$$\begin{aligned} -\frac{dC_E}{dt} &= r_C = \frac{k_3 k_5}{k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{COOHCH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} - k_6[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] \\ &= \frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4} \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} - k_6[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+] \end{aligned}$$

この式より、素反応 (C) を律速段階として求めた反応速度式は比例関係になるが、原点を通らないので律速段階は素反応 (C) ではないことがわかる。(3) 水 50ml の入った三角フラスコを数個用意する理由について述べる。式 (2) で示されるように、水が多量に存在する場合には $r \propto C_E$ なる 1 次不可逆反応とみなすことができる。1 次反応速度式は反応速度定数を k とおくと次式で表される。

$$-\frac{dC_E}{dt} = kC_E$$

サンプリングした反応液を水に加えることでエステル濃度 C_E が小さくなり、反応速度は小さくなる。また考察 (2) より、触媒濃度も低くなると反応速度定数 k が小さくなり反応速度は落ちる。また、反応液 (30) を水 (14.5) に加えることで反応液の温度が低下する。反応速度の温度変化はアレニウスの式で表せる。

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

温度が減少すると $\exp(-E_a/RT)$ は減少し、反応速度定数 k 小さくなる。よって反応速度は小さくなる。

従って、反応液の反応をピペットで採取した時点で止めるために水 50ml を加えるのである。実験ではエステルの濃度の時間による変化を知りたいので、滴定するまでの時間のロスをなくするために反応を止めたのである。

(4)

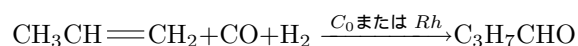
均一触媒反応及び不均一触媒反応について調べ、代表的なものを挙げる。

均一触媒反応

触媒と反応物が両方とも気体、或いは液体で境界面がないもの。代表的な触媒の形としては、溶媒に可溶性金属錯体や水溶液中のイオンなどであり、触媒と反応物の両方が液体である場合が多い。反応温度は溶媒の沸点以下であり、触媒活性は低い選択性は高い。触媒と生成物の分離、触媒の回収・再生は困難である。

○ 代表例

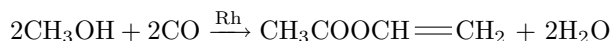
- 一酸化炭素を含む反応
- ・ オレフィンのヒドロホルミル化



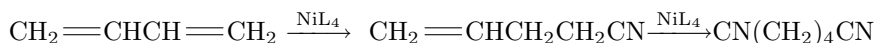
- ・ オレフィンのカルボキシル化



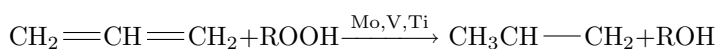
- ・ メタノールのカルボニル化による酢酸合成



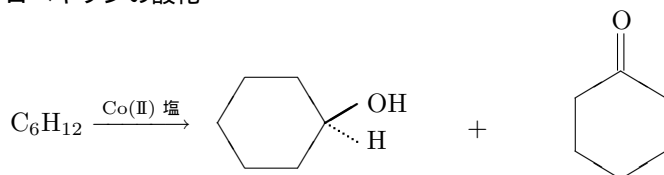
- オレフィンとジエンへの付加反応
- ・ ブタジエンのヒドロシアノ化



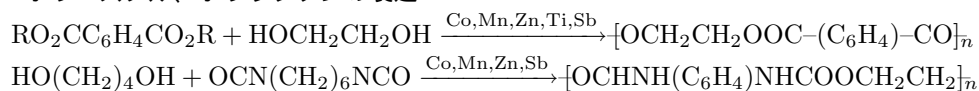
- 均一系酸化反応
- ・ オレフィンのエポキシ化反応



- ・ シクロヘキサンの酸化



- ポリマーの反応
- ・ ポリエステル、ポリウレタンの製造



- 不均一触媒反応

触媒相と反応相が異なる相を形成する反応。触媒が固体、反応物が気体である場合が多い。反応温度は触媒の耐熱温度で、事実上無制限である。反応温度が高いため触媒活性は高いが選択性は低い。触媒と生成物の分離、触媒の回収・再生は容易である。

- 代表例

- 水素の関与する反応

- ・ ベンゼンの水素化によるシクロヘキサンの製造

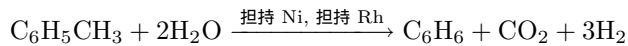
ベンゼンはシクロヘキサンの水素化されその 90% ε-カプロラクタムまた 10% がアジピン酸の原料として利用されている。触媒としては 8 族金属が用いられ、その活性は Rh>Ru>Pt>Pd>Ni>Co の順である。

- ・ C₁₈ 不飽和炭化水素の水素化

触媒としては *Raney* Ni 又は珪藻土担持 Ni がよく用いられる。

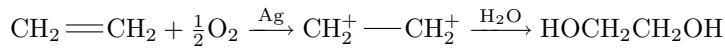
リノレン酸 → リノール酸 → オレイン酸 → ステアリン酸

- ・ 水素化脱アルキル

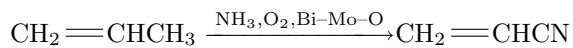
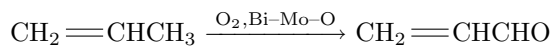


●酸化反応、脱水素化反応

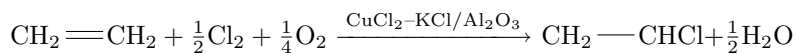
・エチレンオキシドの製造



・プロピレンのアリル酸化とアンモ酸化

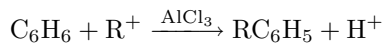


・塩化ビニルの製造

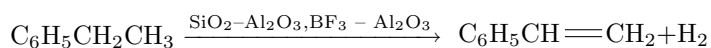


●酸触媒反応

・ベンゼンのアルキル化



・エチルベンゼンの製造



(5)

酢酸メチルの加水分解は、水が多量に存在する場合と見なせ、1次付加逆反応(擬1次反応)と考えることができる。即ち、

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ となり、エステルの反応速度は

$$-r_E = -\frac{dC_E}{dt} = kC_E = kC_{E0}(1 - x_E) \dots \dots \dots (*)$$

となる。但し、実験では定容回分反応器を用いたので $C_E = C_{E0}(1 - x_E)$ C_E : エステル濃度 C_{E0} : エステルの初期濃度 x_E : エステルの反応率とした。(*)を $t = C_{E0} \int_0^{x_E} \frac{dx_E}{-r_E}$ に代入すると

$$t = C_{E0} \int_0^{x_E} \frac{dx_E}{-r_E} = \int_0^{x_E} \frac{dx_E}{k(1 - x_E)} = -\frac{1}{k} \ln(1 - x_E)$$

よって、反応率 x_E と時間 t の関係は

$$t = -\frac{1}{k} \ln(1 - x_E) \text{ である。}$$

(6)

式 (6) 中の項 $(X_0 - X_1)$ 、 $(X_0 - X)$ はそれぞれ $(S_\infty - S_1)$ 、 $(S_\infty - S)$ に比例することを考察する。 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ の式において比例定数を k 、1 回目、任意時間 t 後、及び放置後のサンプル溶液の滴定量を S_1, S, S_∞ とする。また、 X_0 は時間 $t = 0$ において存在したエステルのモル濃度、 X は任意時間 t における分解したエステル量、 X_1 は $t = 0$ から t_1 時間後までに分解したエステル量を示す。また、触媒の塩酸も影響も考慮し、 HCl_t で表す。

まず、 $t = t_1$ 、 $t = \infty$ のエステルの残量、滴定量について考えてみる。

$$t = t_1 \quad : \quad S_1 = k \{ (X_0 - X_1) + \text{HCl}_{t_1} \} \cdots \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$t = t_\infty \quad : \quad S_\infty = k \{ (X_0 - X_\infty) + \text{HCl}_{t_\infty} \} \cdots \cdots \cdots \textcircled{2}$$

ここで、 $t = \infty$ のときエステルの残量は 0 と見なせるので $(X_0 - X_\infty) \doteq 0$ 、また、塩酸は触媒なので反応に寄与しないのである。よって、 $\textcircled{2} - \textcircled{1}$ をすると、となる。従って、 $(S_\infty - S_1)$ は $(X_0 - X_1)$ に比例することがわかる。

次に $t = t$ のエステルの残量、滴定量について考えてみる。

$$t = t \quad : \quad S = k \{ (X_0 - X) + \text{HCl}_t \} \cdots \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$\textcircled{2} - \textcircled{3}$ より、 $S_\infty - S = -k(X_0 - X)$ 前と同様となる。従って、 $(S_\infty - S)$ は $(X_0 - X)$ に比例することがわかる。

参考文献

- [1] 反応論による有機化学/稲本直樹 著/実教出版/1977 年/p.185,186
- [2] 化学反応の速度論的研究法(下)/鍵谷勉 著/化学同人/1972 年/p.108,109
- [3] 新しい触媒化学第 2 版/菊池英一他 著/三共出版/2001 年/ p.73~123

図1:0.1Nにおける $\ln \frac{X_0}{X_0-X}$ vs t

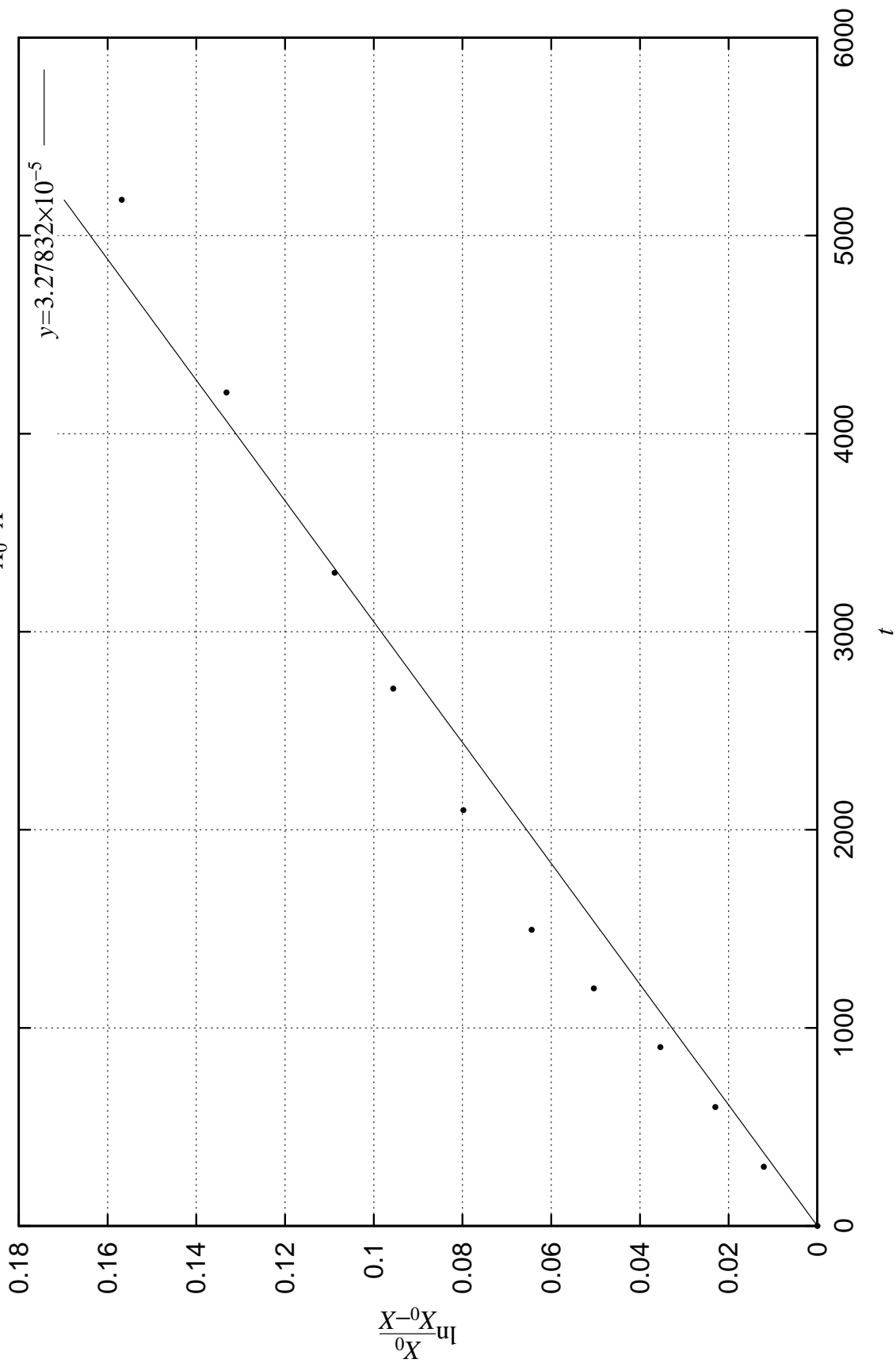


図2: $0.2N_t$ における $\ln \frac{X_0}{X_0 - X}$ VS t

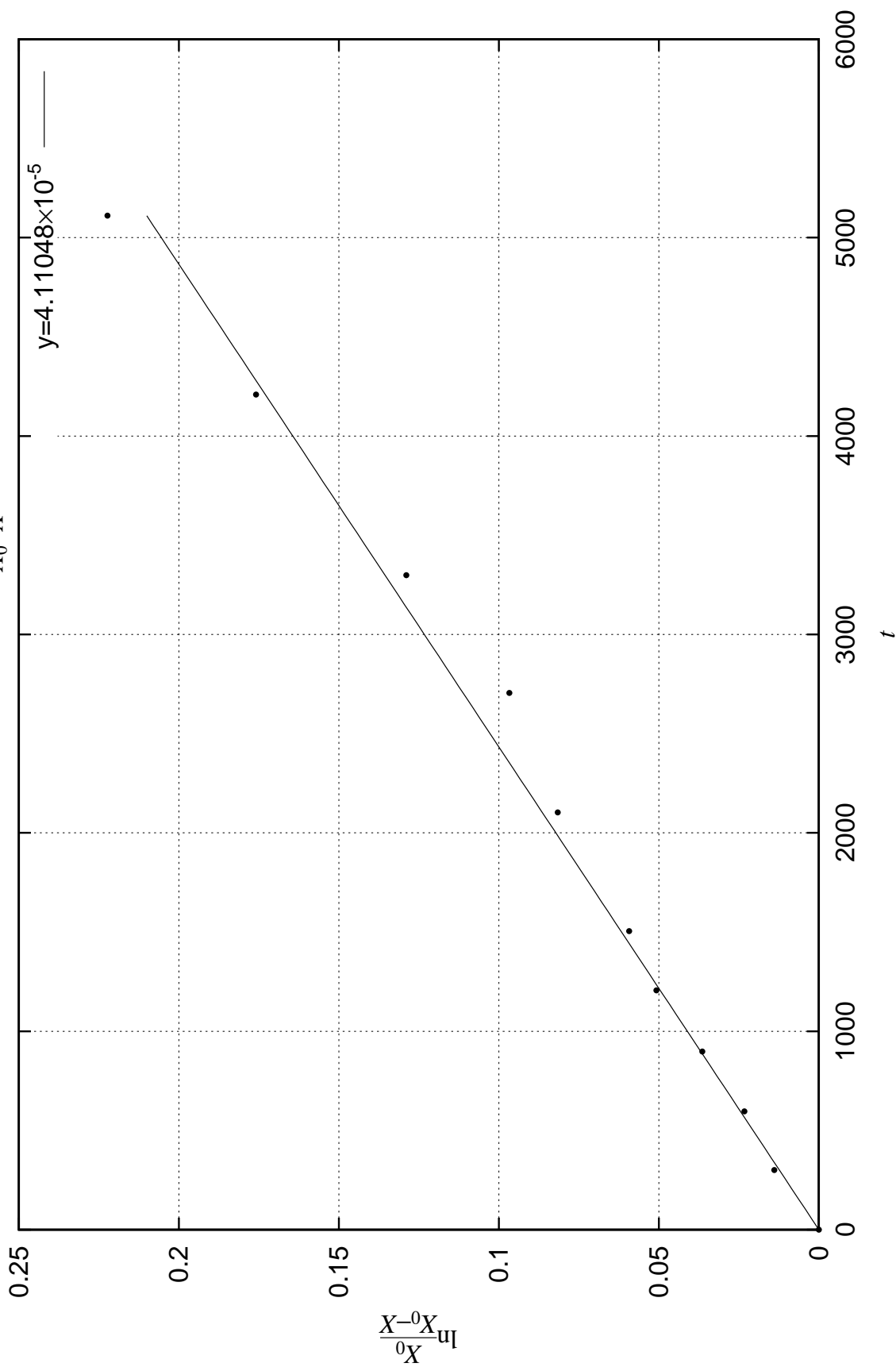


図3: 0.4Nにおける $\ln \frac{X_0}{X_0-X}$ VS t

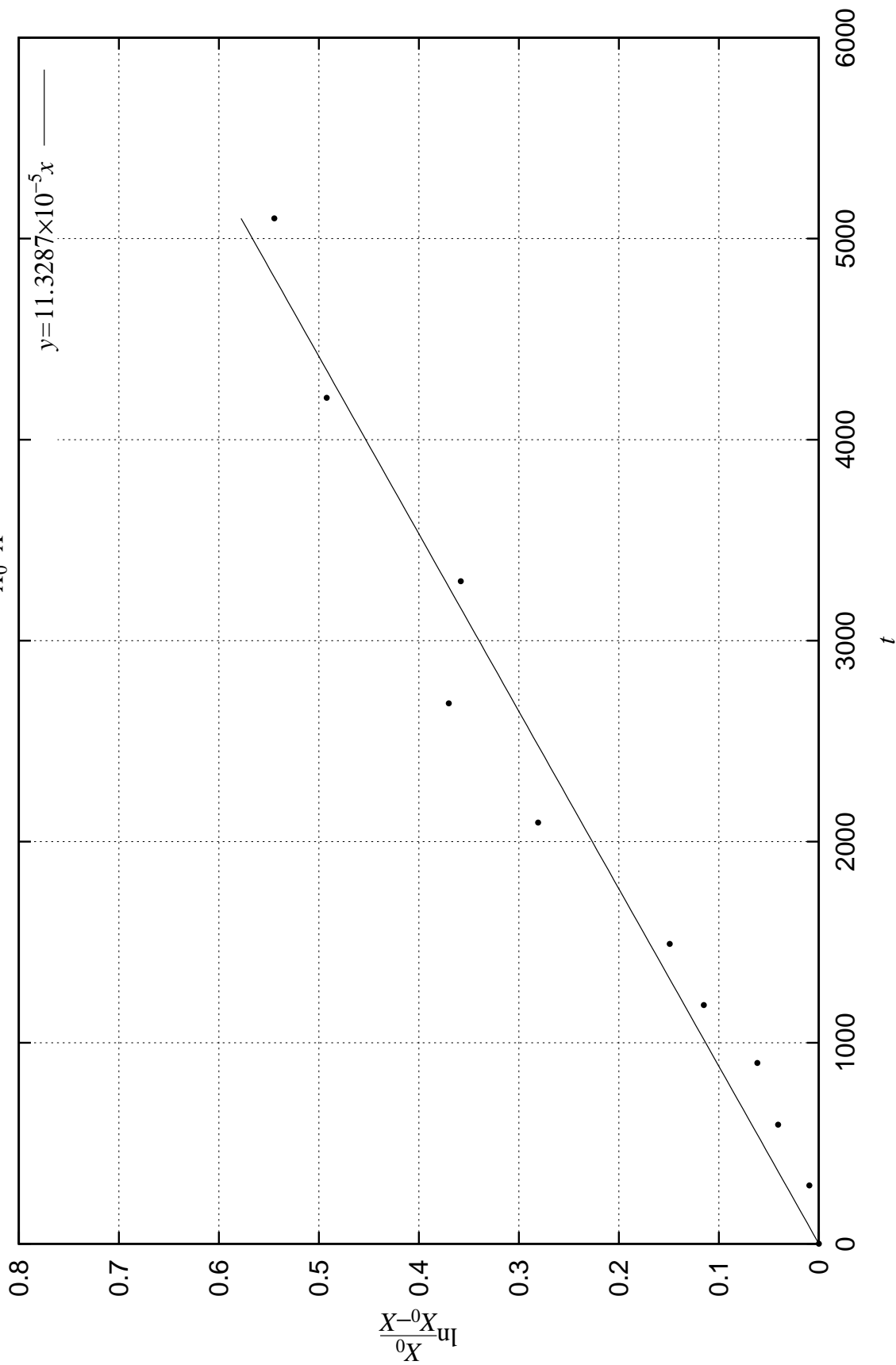


図4: 0.8Nにおける $\ln \frac{X_0}{X_0 - X}$ VS t

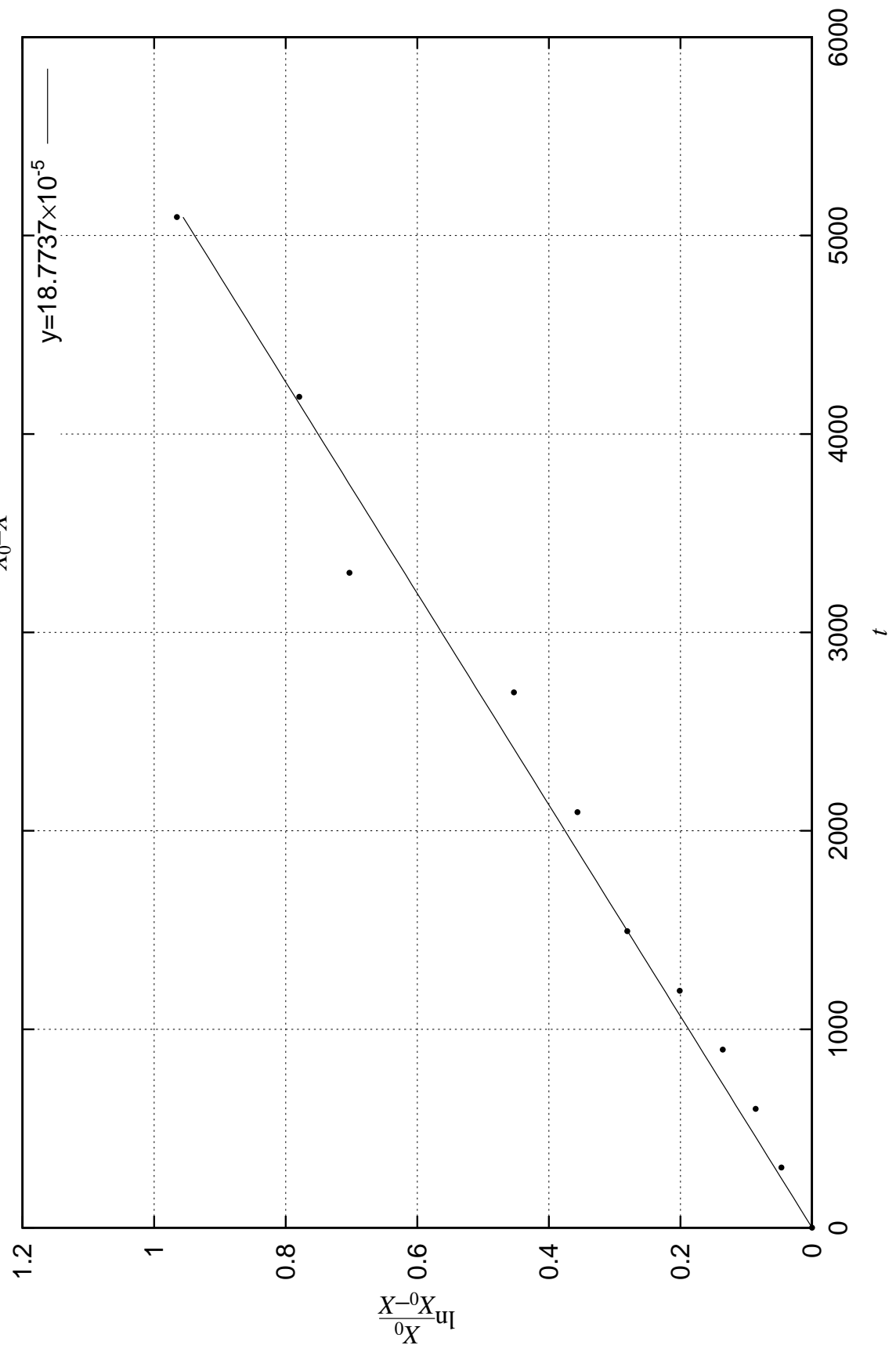


図5: 規定度と反応速度定数の関係

