第二級アルコールの液相自動酸化による 過酸化水素生成反応の速度論的研究*

功 刀 泰 碩** 松 浦 剛** 小 国 寿 郎**

Kinetic Studies on the Formation of Hydrogen Peroxide from Secondary Alcohols by the Liquid Phase Autoxidation*

by Taisei Kunugi**, Takeshi Matsuura** and Shirō Oguni**

Summary : This is to report on the studies of the formation of hydrogen peroxide by the liquid phase oxidation of various secondary alcohols with molecular oxygen. Kinetic studies have been made especially in the region of large conversion of alcohols.

The reaction conditions in which the chemical reaction is rate-determining were easily maintained by controlling the pressure and space velocity of oxygen. Hydrogen peroxide solution of as high as 13 wt% in concentration was easily obtained.

Under these conditions the following rate equation was found to be adequate.

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i [H_2O_2]}{k_t} \right)^{1/2} ([A]_0 - [H_2O_2]) - k_i [H_2O_2]$$

Over-all activation energies of the formation of hydrogen peroxide from isopropanol and secondary butanol are 11.3 and 33.2 kcal/mol respectively.

1 結 言

イソプロピルアルコールの液相酸素酸化による過酸化水素の製造は現在 Shell Chem. Co. の Norco 工場において行なわれ¹⁾, また同社による多数の特許^{2)~9)} がある。一方他の第二級アルコールを用いた過酸化水素および有機過酸化物生成についての速度論的な研究もすでに幾つか発表されている^{9)~12)}。

しかしながらそれらの速度論的研究はいずれも常圧下のものであり, したがって反応温度を十分に高くしてアルコールの高転化率に至るまでのデータを得ていない。われわれは 10 kg/cm²・gauge 程度まで加圧の可能な装置を用い, 反応温度のもっと広い範囲においてアルコールをかなりの転化率まで反応させた。その結果, ガス流量, 酸素分圧, アルコール濃度, 温度等の反応条件が反応に及ぼす影響について若干の知見を得, さらに製造化学的には最も重要と思われる過酸化水素が高濃度, 高収率に得られる場合についての速度論的解析を試みたのでそれを以下に報告する。

2 実験方法

2.1 反応装置

反応装置の概略を図1に示す。リアクターは次の2種の大きさのものを用いた。

リアクターA: 高さ 300 mm, 径 35 mm

(イソプロピルアルコール, α-フェニルエタノール用)

リアクターB: 高さ 400 mm, 径 35 mm

(第二級ブタノール, シクロヘキサノール用)

材質はいずれも硬質ガラスであり, ガスのディストリビューターにはグラスフィルターを用いた。酸素含有ガスはここから液中に細泡となって噴き出される。リアクターを出て行くガス中の液状成分は寒剤(ドライアイス, メタノール)で冷却された冷却器(デューワービン)で還流される。また内圧を利用して液を系外に流出させうる液試料採取口を備えている。リアクターは油浴で加熱される。反応温度はリアクター中にソウ入されているガラス管中の水銀温度計または熱電対によってガラス壁を隔てて測定されるが, この温度は液温に等しいことが確認されている。なお反応温度は±1.0°Cの精度をもって制御されている。

2.2 実験操作

図1 フローシート

* 昭和 37 年 11 月 9 日受理

** 東京大学工学部合成化学科 Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo

第二級アルコールに対し開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、リアクター内を窒素で予定反応圧付近まで加圧する。次いで加熱し反応温度に達する直前に酸素含有ガスをバイパス中に通じて圧および流量を所定値に調節する。流量はロータメータおよび湿式ガスメータで調節する。リアクターが所定温度に達したらただちに酸素含有ガスを通じ反応を開始する。反応中一定時間ごとに液試料を、また必要に応じてガス試料をとり、液試料は生成ケトンおよび過酸化物を分析し、ガス試料については酸素濃度を求めて反応の経過を追跡する。反応終了後は液中に再び窒素ガスを通じて放冷する。

2.3 試薬

イソプロピルアルコール: 市販特級品をウィットマー精留器にて精製した。b.p. 81.0~82.0°C

第二級ブタノール: 同上。b.p. 97.0~98.0°C

シクロヘキサノール: 同上。b.p. 156.0~158.0°C

α -フェニルエタノール: 市販品をスピニングバンド型回転精留塔にて減圧下に精留した。b.p. 65.6~68.0°C (5 mmHg)

なおガスクロマトグラフィーにて試料中約5%のアセトフェノンの混入を認めた。

アゾビスイソブチロニトリル: 市販品をメタノールより再結晶して用いた。m.p. 99.2~100.0°C (文献値 98~101°C)

モノクロルベンゼン: 市販一級品を用いた。

空気および酸素は市販ボンベづめのものをモレキュラーシーブにて乾燥して用いた。窒素は市販品をそのまま用いた。

2.4 分析方法

ガス試料の分析はガスクロマトグラフィーによった。すなわち、酸素、窒素、一酸化炭素はモレキュラーシーブカラムを、炭酸ガスはシリカゲルカラムを使用した。

液試料については、イソプロピルアルコール、第二級ブタノール、シクロヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、

シクロヘキサノンおよび水は P.E.G. 400 カラムを、 α -フェニルエタノール、アセトフェノンは P.E.G. アジペートカラムを用いるガスクロマトグラフィーによった。この際シクロヘキサノンをういた内部標準法によって定量を行なった。低濃度での水の分析にガスクロマトグラフィーを用いることには異論があるかもしれないが、担体、キャリアーガス流速および温度を適当に選ぶことにより、テーリングをかなり減らし、かつ比感度に再現性(精度 $\pm 2.5\%$)を持たせることが可能になったので、検量線を描いて定量に用いた。なおガスクロマトグラムにあらわれる水のピークは本来の水に過酸化水素の分解によって生じた水が加わったものである。

過酸化物の定量はヨードメトリー¹³⁾によった。なおイソプロピルアルコール酸化反応生成物をポーラログラフィーにかけたところ、酸素波および過酸化水素波¹⁴⁾のみが現われ、この酸素波は窒素ガスを液中に 20 min 吹き込んでパージしても消し去ることができなかった。

全酸は N/20 NaOH 水溶液で滴定し、すべて一塩基酸として計算した。アルデヒドは酸化銀法¹⁵⁾で定量した。本分析法による炭素、水素バランスは常に $101 \pm 4\%$ 以内にはいる。

3 実験結果と考察

一般にこの種の反応ではリアクター内壁の性質が反応に強い影響を有し、使用回数の少ない間は反応の再現性がなかなか得られない。以下にのべる実験結果はリアクターを繰り返し使用し再現性のあるデータが得られたからのものである。なお代表的な実験データを表 1 に掲げる。

3.1 イソプロピルアルコール

3.1.1 反応の2型式

本研究の代表的な実験例についてみると、反応時間約 6 hr で過酸化水素濃度は 12~13 wt% に達する。ところで Bataa-

表 1 代表的実験データ

実験番号	原料アルコール (g)	溶媒 (g)	開始剤 (g)	酸化剤	反応温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² gauge)	反応時間 (hr)	ガス流速 (cc/min [*] 100 cc)	未反応アルコール (mol)	ケトン (mol)	生成過酸化物 (mol)	全酸 (mol)	水 (mol)	転化率 (%)	過酸化物収率 (%)
IPA 63	80.0	ナシ	0.8	空気	109.6	3.09	5	39.9	1.320	0.014	0.015	0.0014	~0	1.94	102.1
61	"	"	"	"	106.7	3.09	6	83.3	1.103	0.188	0.139	0.0020	0.085	14.30	85.0
62	"	"	"	"	107.5	3.11	6	163.9	1.176	0.125	0.113	0.0020	0.021	9.74	94.9
64	"	"	"	酸素	108.3	3.07	7	88.1	1.121	0.187	0.173	0.0010	0.047	11.40	99.4
69	"	"	"	"	109.9	7.04	6	107.9	1.060	0.260	0.157	0.0045	0.113	19.85	75.4
77	40.0	44.2 ^{****}	"	"	110.6	2.95	6	60.0	0.513	0.086	0.059	—	—	13.15	80.8
78	"	"	"	"	109.9	3.03	6	80.0	0.456	0.088	0.060	—	—	14.62	76.8
71	"	ナシ	"	"	80.0	7.02	6	107.3	1.088	0.060	0.043	0.0007	0.092	3.94	84.2
72	"	"	"	"	99.8	7.03	6	110.8	1.216	0.160	0.077	0.0024	0.086	12.36	64.7
67	"	"	"	"	103.0	7.05	6	107.3	1.164	0.201	0.108	—	0.100	15.80	69.9
65	"	"	"	"	128.0	6.95	3	78.4	1.138	0.265	0.167	0.0152	0.086	20.50	77.3
56	"	"	"	"	80.7	3.00	6	159.9	1.240	0.060	0.064	—	~0	2.50	106.6
46	"	"	"	"	99.0	3.01	6	132.2	1.200	0.083	0.090	—	~0	6.21	104.1
75	"	"	"	"	103.8	3.00	6	99.6	1.174	0.138	0.128	—	—	7.86	92.8
76	"	"	"	"	113.5	3.01	8	88.3	1.088	0.276	0.216	—	0.090	21.16	87.8
SBA 35	162.2	ナシ	2.0	酸素	98.0	4.14	6	195.0	2.014	0.124	0.104	0.0280	~0	5.20	91.4
11	"	"	"	"	102.9	3.98	5	266.0	1.930	0.208	0.172	0.0180	0.006	9.53	90.5
19	"	"	"	"	109.2	3.93	6	160.0	1.806	0.310	0.278	—	~0	14.10	94.5
PEA 3	101.8	ナシ	0.8	酸素	94.8	3.00	6	79.3	0.736	0.054	0.068	—	—	6.32	113.1
4	"	"	"	"	121.4	3.07	6	87.6	0.695	0.077	0.066	0.0036	—	9.35	92.2
5	"	"	"	"	120.3	4.02	6	220.2	0.698	0.112	0.066	0.0064	—	13.45	74.1
CHA 28	193.7	ナシ	2.0	酸素	89.5	3.96	6	210.5	1.752	0.174	0.169	0.0050	—	9.82	94.1
21	"	"	"	"	110.5	3.72	7	270.1	0.744	0.822	0.094	0.2568	0.728	47.70	18.5

IPA: イソプロピルアルコール, SBA: 第二級ブタノール, PEA: α -フェニルエタノール, CHA: シクロヘキサノール

* 7 hr および 8 hr のもの (IPA 64, 76, CHA 21) は 6 hr 目の値より計算。 ** 転化率 = $\frac{\text{生成ケトン濃度}}{\text{初期アルコール濃度}}$ *** 収率 = $\frac{2 \times \text{過酸化物濃度}}{\text{過酸化物濃度} + \text{ケトン濃度}}$

**** モノクロルベンゼン

fsche 社⁴⁾の特許の例で見ても反応液中の過酸化水素濃度が15 wt% 程度に達すれば工業生産上からコンバージョンは十分であると考えられる。そこで反応時間を6 hr 前後と限定して種々データを比較検討したところ、反応に二つの型式があることがわかった。第一は反応の全期間にわたって開始期および定常期からなる反応であり、第二はこれに過酸化水素の分解期がつけ加わる反応である。ここでは前者を B-タイプの反応、後者を U-タイプの反応と呼ぶことにする。両タイプのプロダクト生成状況および排ガス中の酸素濃度 (vol%) を時間に対して示すと図2および図3のごとくなる。

すなわち B-タイプの反応にあっては、開始剤の存在する間は酸素吸収速度が大であるが、その後はしだいに一定値に近づく。前者が開始期であり、過酸化水素もそれに対応して急激に増加する。酸素吸収速度が一定になると、過酸化水素は緩やか

図2 B-タイプの反応

図3 U-タイプの反応

な傾斜で定常的に増加し、アセトンもこれに伴って増加する。これが定常期である。U-タイプの反応についても、定常期まではだいたい同様であるけれども（ただし同温度の反応を比較すると定常期までは U-タイプのほうが過酸化水素増加速度は大である）、3 hr 前後のところに吸収速度のはなはだしく大なる時期が続き、ここから過酸化水素の分解が始まって水および酸の生成量が著しくなり、過酸化水素曲線はアセトン曲線からしだいにはなれる。こうなると酸素吸収速度はその後しだいに減少し、アセトン生成速度も減少するに至る。これが分解期である。B-タイプにおいてもさらに反応が進行すれば、いつかは分解期が現われてくるはずであるが、高収率に過酸化水素を得ようとするならば、長時間にわたって B-タイプの反応を行なわせなければならないことは当然である。

3.1.2 空気の流量の変化

109°C における空気の流量の反応に及ぼす影響は図4に示すごときのものである。すなわち 40 cc/min ではアルコール転化率ははなはだ小さく反応速度が十分であるとはいえない。80 cc/min ではアルコールの転化率が非常に上昇し、それ以上に流量を増しても転化率がますます上がることはない。よって 80 cc/min 以上の流量があれば、酸素拡散律速ではないと断ずることができる。

図4 流量の影響

3.1.3 圧力の影響

109°C における圧力の反応に及ぼす影響は実験番号 IPA 61, 64 および 69 から判断できる。すなわち流量増加の後半における影響と全く同様の現象が見られ、反応圧を空気 3 kg/cm²・gauge から酸素 3 kg/cm²・gauge に上げると反応速度が減じ過酸化水素収率は増加する。さらに反応圧を酸素 7 kg/cm²・gauge にすると、反応速度は急上昇するが過酸化水素収率は減ずる。これは過酸化物の分解による供給ラジカルが増加するためであろう。いずれにせよ、流量の実験でも圧力の実験でも、アルコール転化率と過酸化水素収率が常に背反的であることは注目値する。また過酸化水素をできるだけこわきずに取り出さうある圧力範囲があり、そこでは反応速度律速の条件が十分満たされていることがわかる。

3.1.4 アルコール濃度の影響

酸化に対して安定であり、かつイソプロピルアルコールの酸

化反応に全く影響を与えないモノクロルベンゼンを希釈剤として選び、イソプロピルアルコールを希釈してアルコール濃度の影響を見る実験を行なった。109°Cにおけるイソプロピルアルコールの濃度と反応速度との関係は実験番号 IPA 61, 77, 78よりわかるようにアルコール濃度と反応速度の間には一次の比例関係が成立している。

3.1.5 温度の影響

反応温度の影響を反応圧 3 および 7 kg/cm²・gauge 下で見た結果を図 5 および図 6 に示した。7 kg/cm²・gauge 下で行なった実験では反応の後期に著しい分解現象が現われていわゆる U-タイプの反応になっているし、3 kg/cm²・gauge の場合には B-タイプの反応になっていることがわかる。

図 5 反応温度の影響

図 6 反応温度の影響

タイプの反応になっていることがわかる。B-タイプの反応については後述の解析法を用いて活性化エネルギー 11.3 kcal/mol を算出した。

3.1.6 酸の生成

酸の生成量は主反応生成物たる過酸化水素およびアセトンに比してきわめて微量であるが、しかもなお反応経過と密接な関係を有する。図 7 の IPA 95 の実験 (107.0°C) は極端な U-タイプの反応例で、実験条件は IPA 64 とほとんど違わないが、分解期の到来とともに酸量は著しく増大し、過酸化水素は激しい分解を受ける。一方 IPA 64 の実験 (108.3°C) においては分解期があらわれず、酸の生成も穏やかである。また表 1 IPA 71, 72, 69, 65 からわかるように、反応温度が上昇するにつれて、酸の生成量は増加する。また IPA 69, 61 および 64 を比較すると過酸化水素収率が良い場合には同じような反応温度でも酸の生成量はきわめてわずかなことがわかる。

3.1.7 水の生成

水が分解期において酸とともに著しく増加して行くことは図 3 のところで説明したとおりである。一方分解期のあらわれ

図 7 酸の生成

図 8 水の生成

ない B-タイプの反応については、水の生成はそれほど著しくない。また定量的には図 8 に示すごとく、生成した水の量と過酸化水素の量の和はモル数において生成したアセトンの量に等しい。

加藤らは酸素吸収量と過酸化水素、アセトンの生成量とから過酸化水素の分解は、

と述べているが、上記の結果はこの見解に一致するもので、化学量論的には上式と、

の両式から成立しているといえよう。

3.2 第二級ブタノール

第二級ブタノールについて温度の影響を示すと図 9 のようになり、いずれも B-タイプの反応であるが、イソプロピルアルコールに比して温度の影響がやや大きい。活性化エネルギーは、33.2 kcal/mol となる。

図 9 第二級ブタノール

3.3 α-フェニルエチルアルコール

過酸化物生成に対する温度の影響は図 10 のごとくである。

これはヨードメトリーによる分析値で、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOH}$ なる過酸化物⁹⁾を主体にすると考えられる。反応生成物をガスクロマトグラフィーにかけると過酸化物はカラム中で分解してメチルフェニルケトンと水になる。この水は2次的に生成した過酸化水素の分解によるものである。メチルフェニルケトンの量は表 1 PEA 3~5 に示されている。

さて図 10 を見ると α-フェニルエタノールに対する温度の影響はきわめて小さい。これは $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot$ なるラジカルが

フェニル基のために安定化されて、アルコールからの水素引抜きの活性化エネルギーが著しく低下するためと思われる。

なお圧力をまずとイソプロピルアルコールと同様な現象が見られる。すなわち表 1 の PEA 4 および 5 より、反応圧が大きくなるとアルコールの転化率は上昇するが過酸化物の収率は

図 10 α-フェニルエタノール

下がり、酸生成量が多くなっている。

3.4 シクロヘキサノール

温度の影響は図 11 のごとくである。同じような温度範囲においても、他のアルコールに比して酸の生成はきわめて著しく、他のアルコールの 10 倍近くに及ぶことがある。またその生成の時期も早く、その結果過酸化物の蓄積は反応のごく初期にのみ行なわれて B-タイプの反応を現出することはできなかった。

図 11 シクロヘキサノール

4 実験結果の解析

4.1 反応機構

イソプロピルアルコールおよび第二級ブタノールについて実験結果の動力学的解析を試みた。まず過酸化水素生成および分解反応として次式を考える。

われわれは反応経路を大別して次の3期とした。

(a) 開始期: 開始剤によって反応の開始される時期で, 上式で (1), (2) が initiation の主反応で, これに (5), (6) の propagation および (10) の termination が続く。図2および図3の排ガス組成において反応の初期に酸素吸収量に折点が見られること, およびその折点までの時間が4.2.2の計算から得られる開始剤寿命と一致することから折点までの時間を開始期と考えることができる。この期間は反応のごく初期にのみあらわれる。

(b) 定常期: 過酸化水素分解による自触媒反応の定常期で, (3), (4) が initiation の主反応となる。しかも過酸化水素から発生した $\text{OH}\cdot$ ラジカルは主として反応 (4) を起し branching に行かない。

(c) 分解期: H_2O_2 の分解が激しい。式 (7), (8), (9) による branching が盛んで $\text{OH}\cdot$ ラジカルの多くがこれに寄与する。なおこの時期には反応速度が鈍化し, 水, 酸等の生成が盛んになる。この理由を推定するに, たとえば最適圧および流量より小さい圧または流量のとき, あるいは反応器の器壁の処理が不適当な場合等には, 過酸化水素の誘発分解が盛んになり, その結果おそらくはケトンが酸化され, 酸の生成量を増加し, その酸がさらに過酸化水素の分解を促進して, 急激な分解期を迎えるに至るのであろう。

4.2 実験結果の解析

われわれは (a) および (b) 期のみから成り立つ反応を B-タイプの反応, (c) 期のつけ加わる反応を U-タイプの反応として区別したが, 今 B-タイプの反応, すなわち $\text{OH}\cdot$ ラジカルがすべてアルコールからの水素引抜きに寄与するとして過酸化水素生成の式を立てると次のようになる。ただし $[A]$ はアルコール濃度。

$$\text{開始期 } \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_p \left(\frac{k_d [\text{In}_2]}{k_t} \right)^{1/2} [A]_0 \quad (11)$$

$$\text{定常期 } \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_t} \right)^{1/2} \times ([A]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]) - k_i [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (12)$$

式 (12) は Tobolsky の式¹⁷⁾ にアルコール濃度減少項の修正を加えたものである。ただし $[A]_0$ は反応開始前のアルコール濃度とする。

われわれは本反応の実施中に定常期のラジカル生成に寄与する過酸化水素の分解量が決して無視できるものではないことに気づき, 式 (12) の第3項を加えて実験データを良く説明できることを見いだしたのであるが, はからずもそれは Tobolsky の式と一致することが後になって明らかになった。ただし Tobolsky の意図したところは自動酸化の過程においてはいずれは過酸化物濃度が一定値に達することの説明であり, われわれはその一

定値に達するまでの蓄積過程にこの式を適用したのであって, おのずから目的を異にしている。すなわちイソプロピルアルコールに関するわれわれの研究によると, Tobolsky のいう過酸化水素が一定濃度に達する点は, イソプロピルアルコールの転化率が約 90% 以上のところに相当することとなり, そのような状態は実際には実現不能と考えられるのである。何となればそのような過酸化水素の高濃度においては2次的酸化によって酸の生成が促進され, 反応は U-タイプになると予想されるからである。

4.2.1 k_i の算出

式 (12) において k_i 以外の素反応速度定数はすべて既知である。 k_i はわれわれのデータより1次近似的に求めることにする。ただしこの k_i は開始効率を含めたものとする。式 (12) において2項および3項を除いて積分すると,

$$\sqrt{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \sqrt{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + \frac{1}{2} k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [A]_0 t \quad (13)$$

これより $\sqrt{[\text{H}_2\text{O}_2]} \sim t$ をプロットして, その傾斜より k_i を得ることができる。図12および図13にイソプロピルアルコールおよび第二級ブタノールの場合を示す (ただしここには総括反応速度定数 $k_p(k_i/k_t)^{1/2}$ が示してある)。総括反応速度定数

図12 イソプロピルアルコール

図13 第二級ブタノール

図 14 イソプロピルアルコールのアレニウスプロット

図 15 第二級ブタノールのアレニウスプロット

をさらにアレニウスの方法によりプロットすると図 14 および図 15 のようになり、総括の活性化エネルギーとして、11.3 kcal/mol および 33.2 kcal/mol を得る。イソプロピルアルコールの結果は従来得られている活性化エネルギー 7.3 kcal/mol¹²⁾ および 9.8 kcal/mol¹³⁾ にくらべていくぶん高いようであるが、 $k_i^{1/2}$ の寄与を考えるならば当然である。

4.2.2 開始剤による過酸化水素生成

式 (11) を積分して次式を得る。

$$[H_2O_2] = 2k_p \left(\frac{1}{k_i k_d} \right)^{1/2} [A]_0 [In_2]_0 (1 - e^{-(k_d/2)t}) \quad (14)$$

これより開始剤による過酸化水素生成量および開始期間が求まる。図 2 および 図 3 の開始期間実測値は 100°C および 109°C で 1.5 hr および 0.5 hr であって、計算値 1.77 および 0.61 hr (開始剤の 90% 分解までを開始期間とする) とほぼ一致する。

4.2.3 自触媒反応による過酸化水素生成

式 (12) を積分して次式を得る。

$$u = \frac{\alpha(u_0 - \beta) - \beta(u_0 - \alpha)e^{-\frac{\alpha(\alpha - \beta)}{2}t}}{(u_0 - \beta) - (u_0 - \alpha)e^{-\frac{\alpha(\alpha - \beta)}{2}t}} \quad (15)$$

ここに $u = \sqrt{[H_2O_2]}$, $u_0 = \sqrt{[H_2O_2]_0}$

α, β は 2 次方程式 $lx^2 + mx - n = 0$ の 2 根

$$l = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [A]_0, m = k_i, n = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

式 (15) の数値計算の結果 および 実測値を 113.5°C, 108.3°C, 103.8°C の各場合について示すと図 16 のようになり、両者の一致は良好である。ただ過酸化水素濃度の高いところでは計算値は実測値より多少小さくなっているが、これは k_i の算出にあたり式 (12) の 2, 3 項を省略したためである。

図 16 過酸化水素濃度の実測値と計算値

5 総 括

第二級アルコールをアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし、空気または酸素によって 80~120°C, 3~7 kg/cm² gauge の範囲で酸化を行ない、次のような知見を得た。

- 1) 反応は 3 期間に区別され、開始剤による過酸化物生成の起る開始期、自触媒反応が円滑に起る定常期、および過酸化物分解の激しい分解期からなる。分解期においては水、酸の生成がはなはだしく、反応速度も漸次鈍化する。また生成する水と過酸化物の和はモル数において生成するケトンの量に等しい。
- 2) イソプロピルアルコールの反応においては空気の流量が 80 cc/min 以上であれば反応速度律速となる。また過酸化水素の激しい分解を起すことなく高収率に生成せしめるような反応圧の範囲があり、それは酸素 3 kg/cm² gauge の近傍である。
- 3) イソプロピルアルコールの反応速度はアルコール濃度に比例する。
- 4) イソプロピルアルコールおよび第二級ブタノールから過酸化水素を生成する反応の総括活性化エネルギーは、それぞれ 11.3 kcal/mol および 33.2 kcal/mol である。
- 5) シクロヘキサノールの反応では酸の生成が著しく、他の第二級アルコールの 10 倍に及ぶときがある。過酸化物は反応の初期にのみ蓄積する。
- 6) 開始期および定常期のみからなる B-タイプの反応について反応速度式を提出した。これは比較的よく実験結果を説明する。

引用文献

- 1) Sherwood, P.W., *Chem. Proc. Eng.*, 89 (1960).
- 2) Bataafsche 社, *Brit.* 708,339
- 3) " *Brit.* 731,238
- 4) " *Brit.* 751,508
- 5) " *Brit.* 758,907
- 6) " *Brit.* 758,967
- 7) " *Brit.* 759,464
- 8) " *Brit.* 760,605
- 9) 加藤真一, 増尾富士尾, *化学の領域*, 12, 98 (1958).
- 10) " *Mem. Kyoto Tech. Univ.*, 6, 67 (1957).
- 11) 溝口順三, 加藤昭夫, *日化 15 年会要旨集* (1962).
- 12) 神谷 護, 菅 孝夫, *日化 15 年会要旨集* (1962).
- 13) Satterfield, C.N., *Anal. Chem.*, 62, (11), 1792 (1954).
- 14) Kuta, E.J., Quackenbush, F.W., *Anal. Chem.*, 32, (9), 1069 (1960).
- 15) Bailey, H.C., Knox, J.H., *J. Chem. Soc.*, 1951, 2741.
- 16) Semenov, N.N., "Some Problems in Chemical Kinetics & Reactivity", Vol. 1, 180 (1958).
- 17) Tobolsky, A.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1942 (1950).