M_W : モノマー分子量	[g/g-mol]
m : ミセル濃度	[g-mol/l]
N_A : アボガドロ数	[particles/g-mol]
N_r^* : 活性 r 量体を持つ粒子濃度	[g-mol/l]
N_c^* : 活性連鎖移動剤を持つ粒子濃度	[g-mol/l]
N_p^* : 活性重合体を持つ粒子濃度 ($= \sum_{r=2}^{\infty} N_r^*$)	[g-mol/l]
N^* : 活性粒子濃度 ($= N_c^* + N_p^*$)	[g-mol/l]
N : 不活性粒子濃度	[g-mol/l]
N_T : 重合体粒子濃度 ($= N + N^*$)	[g-mol/l]
$\bar{P}_W$: 重量平均重合度	
$\bar{P}_M$: 重量基準重合度分布	
R^* : 開始剤ラジカル濃度	[g-mol/l]
r : 重合度	
S_0 : セッケン初濃度	[g-mol/l]
S_d : モノマー滴全表面積をおおふに必要なセッケン量	[g-mol/l]
s : 会合数	
t : 時間	[hr]
V_T : 重合体粒子全容積	[cm ³ /l]
v_d : モノマー滴の容積分率 ($= \frac{M_W M}{10^3 \rho_M}$)	
v_m : 重合体粒子の容積分率 ($= \frac{M_W - M_0}{10^3 \rho_M}$)	
x : 反応率	
ρ : 密度	
下つき記号	
l : モノマー滴がなくなった時刻の濃度	M : モノマー
0 : 初期値	P : 重合体粒子
d : モノマー滴中濃度	c : 連鎖移動剤
i : 界面における平衡濃度	

付録 表2の微分方程式の解

表2の各式を $u=I/I_0$, $v=R^*/I_0$, $w=m/m_0$, $x=N/m_0$, $y=N^*/m_0$, $z=(M_0-M)/M_0$ の無次元数を使って書きかえる。

$$du/dt = -k_d u \quad (A-1)$$

$$dv/dt = k_d f u - k_1 m_0 v w - k_1 m_0 v x - k_1 m_0 v y \quad (A-2)$$

$$dw/dt = -k_1 I_0 v w - k_1 M_0^{-1/3} m_0^{1/3} z^{-1/3} y^{4/3} \quad (A-3)$$

$$dx/dt = -k_1 I_0 v x + k_1 I_0 v y \quad (A-4)$$

$$dy/dt = k_1 I_0 v w + k_1 I_0 v x - k_1 I_0 v y \quad (A-5)$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_{pm} M_m m_0}{M_0} y \quad (A-6)$$

$$t=0 \text{ で } u=w=1, \quad v=x=y=z=0 \quad (A-7)$$

問題は (A-3) 式右辺第2項の取扱いで (A-7) のようにおくことは不可能であるから

$$y=z=10^{-6} \quad (t=0)$$

として計算を行った。 y, z の値を 10^{-5} あるいは 10^{-7} としても計算結果の誤差は無視できるほど小さい。計算は Rung-Kutta-Gill の方法により行なったが時間間隔は 0.1 時間まで 10^{-3} , それ以後は 10^{-2} とした。

不均一系カニツァロ反応におけるかきまぜの影響

(昭和39年9月1日受理)

小野 嘉夫・慶伊 富長*

ベンズアルデヒドとカセイカリによる不均一系カニツァロ反応の総括速度に対するアルカリ濃度および攪拌の影響を調べた。反応は水溶液相において進行する。アルカリ濃度が特に小さい時以外は、反応速度は攪拌速度の増大とともに、急激に増大して一定値に達する。攪拌に依存しないところでは、速度はアルカリ濃度に1次、活性化熱は 12.1 kcal/mol であった。中間の攪拌速度のところでは活性化熱は 5.9 kcal/mol、無攪拌では、アルカリ濃度が大きいと反応速度はかえって小さく、活性化熱は 2.8 kcal/mol であった。以上の結果から、攪拌速度の大きい場合には化学反応が律速であり、無攪拌では、ベンズアルデヒドの水溶液相への拡散が律速、中間の攪拌では両者の遷移過程であると結論した。無攪拌における速度のアルカリ濃度依存性は、水溶液相におけるベンズアルデヒドの拡散係数の変化にもとづくものと推論した。

1 緒言

液相不均一系反応の速度は、反応物質の濃度、温度のほかに、反応条件によっては、異相間の接触面積、両相における境界の厚さなどの物理的因子の影響を大きくうける。純有機反応を実験室で取扱う際に、これらの物理的因子の影響が閑却されていることが少なくない。本報は、不均一液相反応として、速度論的挙動がかなり詳しく調べられている、ベンズアルデヒドとカセイカリ水溶液によるカニツァロ反応

を取り上げ、実験室で通常使用されている装置を用いて、その総括反応速度に対する攪拌の影響を調べたものである。

2 実験

2.1 ベンズアルデヒドの精製

ベンズアルデヒドは市販のものを、Kharasch と Snyder¹⁾ の方法に従い精製した。100 ml のベンズアルデヒドを 10 ml の濃カセイカリ溶液で2度洗浄し、安息香酸などを除去する。さらに過酸化物を除くために、亜硫酸ナトリウム飽和溶液で2度洗浄し、窒素雰囲気中、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。以上の処理をしたベンズアルデヒドを、反応直前に、硫酸ナトリウムを濾別し、窒素雰囲気中で、減圧蒸留した。

2.2 実験装置および実験方法

図1に実験装置を示す。反応容器としては、水銀シールの 500 ml 丸底フラスコを用いた。攪拌棒の回転速度はストロボスコープを用いて測定した。ベンズアルデヒドとアルカリ溶液の体積比の影響を調べた場合を除いては、反応にはベンズアルデヒド、カセイカリ溶液ともに 100 ml ずつを使用した。攪拌羽根の中心位置が常に2相の界面にくるよう留意した。反応に先立ち、フラスコ内の空気を十分に窒素で置換し、ベンズアルデヒド、カセイカ

* Yoshio ONO, Tominaga KEII 東京工業大学化学工学
科: 東京都目黒区大岡山.

1) M. S. Kharasch, R. H. Snyder, *J. Org. Chem.* 14, 819 (1949).

りを系に導入後、ただちに攪拌を開始する。反応は、窒素雰囲気中で、すべての場合に2時間おこなった。

2.3 分析方法

反応率の決定は、生成安息香酸カリの加水分解によって生じる、安息香酸の定量によった。反応終了後、フラスコ内容物をただちに分液漏斗に移し、アルデヒド相を除去する。水溶液相を250~500 ml に希釈し、その一部(10~25 cc)をとって、塩酸でpHを約2に調整すると安息香酸が沈殿する。この液をカセイソーダ溶液で滴定する。典型的な滴定曲線を図2に示す。A点からB点までのカセイソーダ溶液所要量から生成安息香酸量を算出した。A点の決定にはジメチルエーローとメチレンブルーの混合指示薬を、B点の決定には指示薬としてフェノールフタレインを用いた。

図1 反応装置

A: 500 ml フラスコ, B: 攪拌羽根, C: 温度計, D: 窒素導入口, E: 窒素出口, F: ストップスコップ, G: 水銀シール, H: 恒温槽

図2 $C_6H_5COOH-HCl$ 系の滴定曲線

3 結 果

3.1 化学反応速度

ベンズアルデヒドのカニツァロ反応の速度については、古くから多くの研究がある。

Molt²⁾, Alexander³⁾, Tommila⁴⁾ による均一系における反応では、速度式は次式のように、アルカリに一次、アルデヒドに二次で与えられている。

$$v_c = k[C_6H_5CHO]^2[OH^-] \quad (1)$$

また、Kharasch と Snyder¹⁾ による不均一系の反応では、速度式は次式で与えられている。

$$v_c = k_1[C_6H_5CHO]^2[OH^-] + k_2[C_6H_5CHO]^2[C_6H_5CH_2O^-] \quad (2)$$

(2) 式において、右辺の第1項は、水溶液相で起こる反応で、均相系の場合と同じ速度式で表わされ、右辺の第2項は、カセイカリ濃度が39%以上の時に限り、アルデヒド相で起こる反応で、生成したベンジレートイオンが触媒として作用するという。Kharasch らの結果に従えば、著者らの実験条件は、カセイカリ濃度が最大29%までであるので、速度式は(2)式の右辺第1項のみで表わされるものと考えられる。

攪拌が十分行なわれている条件(600 rpm)で、ベンズアルデヒドの反応率と使用したカセイカリの初濃度を対数プロットすると、図3に示すごとく、勾配がほぼ45°の直線が得られた。したがって、反応速度^{※1)}はアルカリに1次であることがわかる。さらに、ベンジレートイオンの効果を調べるために、ベンズアルデヒドに2 ml のベンジルアルコールを最初から加えておいた実験でも、無添加の場合と反応率は実験誤差範囲内で一致した(表1)。したがって、(2)式の右辺第2項の反応は、著者らの実験条件では、ほとんど起こっていないといえる。

したがって、著者らの実験条件では(2)式を参照して、反応速度は次式で与えられるものと考えた。

$$v_c = k[C_6H_5CHO]^2[OH^-] \quad (3)$$

図3 KOH 初濃度と反応速度の関係

表1 ベンジルアルコールの添加の反応速度への影響
56℃, 29% KOH, 600 rpm

ベンズアルデヒド反応率	
$C_6H_5CH_2OH$ 無添加	7.08%
$C_6H_5CH_2OH$ 2 ml 添加	6.68%

3.2 反応の起こる場所

攪拌が十分行なわれている条件(600 rpm)において、アルカリ濃度(29%), 反応温度(56℃)を一定に保って、ベンズアルデヒドおよびアルカリ溶液の体積比をかえて実験を行なった。表2に示すように、反応量をカセイカリの反応率として表わすと、体積比に依らず一定であった。

※1 本実験では、反応率が小さいので、2時間後のベンズアルデヒドの反応率をもって、そのまま反応速度と考えることができる。

2) E. R. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 69, 289 (1947).

3) E. L. Molt, Rec. trav. chem. 56, 233 (1937).

4) E. Tommila, Ann. Acad. Sci. Fennicae. A 59, 3(1942).

表2 体積比の反応速度への影響

(56°C, 29% KOH, 600 rpm)

水溶液相体積 (A) ml	ベンズアルデヒド 体積 (B) ml	A/B	カセイカリ反 応率 (%)
100	100	1	4.59
150	50	3	4.30
175	25	7	4.59

したがって、反応はアルカリ溶液相で進行していることが分る。

3.3 攪拌の影響

種々のアルカリ初濃度におけるアルデヒドの反応率に対する攪拌羽根の回転速度の影響を図4に示す。多くの場合に、反応速度は攪拌速度の増大とともに増大した。しかし、アルカリ濃度が小さい(4.9%)時には、攪拌速度は反応速度に影響しない。

さらに、攪拌を行わない場合には、アルカリ濃度が大きいほど、逆に反応率は小さくなっていることも図からわかる。

図4 攪拌速度の影響

3.4 反応速度の温度依存性

アルカリ濃度を29%と一定に保ち、攪拌羽根の回転速度0, 150, 600 rpmにおいて、33, 42, 56°Cのベンズアルデヒドの反応率から、アレニウスプロットを行なったのが、図5である。

図5 種々の攪拌速度におけるアレニウスプロット
図中の数字は回転速度 rpm を示す。

600 rpm では活性化熱は 12.1 kcal/mol であった。この値は、Tommila⁴⁾ が、均相系でもとめた 13.85 kcal/mol に近く、600 rpm では化学反応が律速であると考えられる。試みに Kharasch らの速度と比較してみた。アルカリ濃度が 29.6% の時の Kharasch らの室温における結果から、ベンズアルデヒドの消失速度を計算すると、0.052 mmol/ml·hr となる。一方、29% における著者らの結果を、活性化熱 12.1 kcal/mol を用いて、25°C における速度をもとめると、0.095 mmol/ml·hr となり、著者らの値の方が大きい。この相違は活性化熱の誤差などによるものと思われる。

攪拌を行わない場合には、活性化熱は 2.8 kcal/mol で、ベンズアルデヒドのアルカリ溶液相への拡散が反応の律速段階であると考えられる。

150 rpm で 5.9 kcal/mol という値が得られたのは、拡散律速から反応律速への遷移段階に相当しているのであろう。

4 考 察

4.1 攪拌速度による活性化熱の相違

境膜説⁵⁾にしたがえば、ベンズアルデヒドのアルカリ溶液相への移動速度 v_t は次式で与えられる。

$$v_t = k_t(y_s - y) \quad (4)$$

ここに、 k_t はベンズアルデヒドの総括物質係数、 y_s はアルカリ溶液相におけるベンズアルデヒドの飽和溶解度、 y はアルカリ溶液相本体におけるベンズアルデヒド濃度である。

一方、アルカリ溶液相におけるベンズアルデヒドの消失速度 v_c は次式で与えられる。

$$v_c = k_c x y^2 \quad (5)$$

ここに、 x はアルカリ濃度、 k_c は反応の速度定数である。

反応が定常的に進行している状態では、

$$v_t = v_c \equiv v \quad (6)$$

が成立する。

したがって、(4)、(5)、(6) 式から y を消去すると、

$$v = k_t y_s \frac{\sqrt{1 + 4k_c x y_s / k_t} - 1}{\sqrt{1 + 4k_c x y_s / k_t} + 1} \quad (7)$$

となる。

さて、(7) 式において、 $4k_c x y_s$ の値は攪拌によって変わらないが、 k_t の値は攪拌の強度によって大きく変化する。(7) 式は $4k_c x y_s / k_t$ の値によって、次の三つの場合に分けて考えることができる。

(1) 攪拌が十分行なわれている場合、すなわち、 $4k_c x y_s / k_t \ll 1$ の時、(7) 式は、 $\sqrt{1 + 4k_c x y_s / k_t} \approx 1 + 2k_c x y_s / k_t$ として、

$$v = k_c x y_s^2 \quad (8)$$

となる。この場合には、反応の活性化熱としては、化学反応の活性化熱が観測される。

(2) 攪拌がほとんど行なわれない場合、すなわち、 $4k_c x y_s / k_t \gg 1$ の時、(7) 式は、

$$v = k_t y_s \quad (9)$$

となる。この場合に観測される活性化熱は、拡散係数の活性化熱程度の値となる。

5) 例えば、T.K.Sherwood, R.L.Pigford, "Absorption and Extraction", McGraw Hill Book Co. Inc., New York (1952), p. 51 参照。

(3) 攪拌の強さが(1)と(2)の場合の間である時, すなわち, $4k_cxy_0/k_t \approx 1$ の時には, 活性化熱は(1)と(2)で得られる活性化熱の中間の値が得られるはずである。

以上, 3つの場合が, それぞれ 3・4 で述べた, 600, 0, 150 rpm の場合に相当していると考えられる。すなわち, 攪拌速度が大きくなるにしたがい, 液の乱れ, 界面積の増加等により k_t が増大し, 拡散律速から, 遷移過程を経て, 化学反応律速の状態に移行したとして理解される。

4・2 無攪拌におけるアルカリ濃度の効果

3・3 で述べたように, 攪拌を行わない場合には, アルカリ濃度が大きい時には, かえって反応率は小さかった。前節で考察したように, 無攪拌では反応はベンズアルデヒドのアルカリ溶液相への拡散が律速となっていると考えられる。この事実を確認するためにベンズアルデヒドのアルカリ溶液相での拡散係数を, 各濃度について推算した。

Wilke と Chang⁶⁾ にしたがえば, 溶質 A の溶媒 B 中における拡散係数 D (cm²/sec) は (10) 式で与えられる。

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \sqrt{\varphi_B M_B} \frac{T}{\bar{V}_A^{0.6} \mu} \quad (10)$$

ここで, $\bar{V}_A$ は溶質の沸点におけるモル容積 (cm³/g-mol), μ は溶液の粘度 (centipoise), T は絶対温度, M_B は溶媒の分子

- 6) C. R. Wilke, P. Chang, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 1, 264 (1955).

表 3 無攪拌におけるアルカリ濃度のベンズアルデヒド拡散係数および反応率への影響 (56°C)

カセイカリ濃度 (%)	粘度 (c. p.)	拡散係数計算値 (cm ² /sec)	ベンズアルデヒド反応率 (%)
9.2	0.579	1.52×10^{-5}	0.90
17.2	0.675	1.27×10^{-5}	0.52
29.0	0.878	0.95×10^{-5}	0.30

量, φ_B は溶媒の会合度を示すパラメーターで, 水に対しては, 2.6 の値が推奨されている。カセイカリ水溶液の $\varphi_B M_B$ の値は明らかでないが, アルカリが完全に解離するとし, 一応次式を用いて計算した^{※1}。

$$\varphi_B M_B = \frac{56.1f + 18.0(1-f)}{2f + 1/2.6(1-f)} \quad (11)$$

カセイカリ溶液の粘度は, 反応温度における純水との相対粘度の実測により決定した。各アルカリ濃度における粘度, 推算された拡散係数の値, およびベンズアルデヒドの反応率を表 3 に示した。

こうして, 得られた拡散係数の値はカセイカリ濃度の大きいほど小さく, 無攪拌の場合には, ベンズアルデヒドの拡散により, 総括の反応速度が律せられるという前節の結論と定性的に一致する。

(1963 年 4 月, 日本化学会第 16 年会講演)

※2 (11) 式による $\varphi_B M_B$ の決定には問題があるが $\varphi_B M_B$ の値はアルカリ濃度によって大きく変化しないので, 定性的結論には影響しない。

純 α -酸化鉄(III)ならびに α -酸化鉄(III)-酸化マグネシウム小粒の一酸化炭素による還元速度

—— 等 温 定 常 拡 散 モ デ ル ——

(昭和 39 年 8 月 22 日 受理)

笠 岡 成 光・阪 田 祐 作*

流体の境膜内拡散, 生成固体層内拡散および界面化学反応が固体粒子中心部に向って, 球殻状に直列に起ると仮定した定常拡散モデル¹⁾により, 多孔性固体と流体の反応 $[mA(\text{気}) + B(\text{固}) \rightleftharpoons mR(\text{気}) + S(\text{固})]$ に対する等温定常理論速度式

$$\frac{df_s}{d\theta} = \frac{(3/m \cdot \omega_\infty \cdot R)(C_{Af} - C_{Ri}/K_c)}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{(D_0/R)[(1-f_s)^{-1/3} - 1]} + \frac{1}{k_c}(-f_s)^{-2/3}}$$

などを導き, 純 α -Fe₂O₃ および α -Fe₂O₃-MgO 小粒の一酸化炭素による常圧還元反応 (310~450°C) に対して実験的検討を行ない, 各支配過程速度式に適合する良好な結果を得た。また, 還元条件によっては還元率の範囲に応じて少なくとも二つの速度表示 (たとえば, 化学反応支配から還元膜内拡散支配に遷移する) を必要とする結果も得た。一方, 各支配過程における見掛け活性化エネルギーの検討などから, 当モデルがかなり有効な解析法であることを認めた。

1 緒 言

多孔性固体そのものが流体と接触して反応する場合の反応工学的な研究は, 固体触媒による流体反応に比較して, きわめて少ない。しかし, このような反応操作は硫化鉄などの焙焼, 金属酸化物の還元, 金属酸化物による脱硫などの工業反応に, また, 還元金属触媒, 金属酸化物触媒の調製や固体によるガスの反応吸収操作にきわめて重要である。最近, 本反応系の代表的プロセスの一

つである酸化鉄の還元反応に対しても, Bogdandy ら¹⁾ [Fe₂O₃ 鉱 (粒径 3.1 cm), H₂ および H₂-H₂O, 600~900°C; 粒子内拡散支配], McKewan^{2,3)} [Fe₂O₃ 鉱 (粒径 0.5~1.8 cm), H₂³⁾ および H₂-H₂O-N₂³⁾, 400~1050°C; 界面化学反応支配], Feinman ら⁴⁾ [FeO 鉱 (20~120 メッシュ), H₂, 600~700°C; 界面化学

1) L. Bogdandy, W. Janke, *Z. Elektrochem.* 61, 1146 (1957).

2) W. M. McKewan, *Trans. A. I. M. E.* 212, 791 (1958).

3) W. M. McKewan, *ibid.* 224, 2 (1962).

4) J. Feinman, T. D. Drexler, *A. I. Ch. E. Journal* 7, 584 (1961).

* Shigeaki KASAOKA, Yusaku SAKATA 大阪府立大学工学部化学工学教室: 大阪府堺市百舌鳥梅町。