

1. 回分反応器を用いた反応速度解析

[I] 目的

回分反応器を用いて得られた反応率と反応時間の関係から反応速度式を決定する方法について、理論と実験の両面から理解する。

[II] 理論

液相反応の反応速度解析には、主として回分反応器 (batch reactor) が用いられる。反応成分濃度の経時変化を測定し、微分法あるいは積分法によって解析する。微分法は、反応成分の濃度と時間の関係を表す実験データを図上で微分して各濃度における反応速度を算出し、反応速度と濃度の関係を検討して反応速度式の関数形を決定する方法である。積分法は、反応速度式の形を仮定し、設計方程式の積分形を求め、実験データと比較検討して反応速度式の妥当性とパラメータを推定する方法である。本実験では積分法による反応速度解析を行う。

定容回分反応器の基礎式は、

$$\frac{dn_j}{dt} = r_j V \quad (1)$$

と表される。ここで、 V は反応器内に存在する反応混合物の体積を表し、定容回分反応器では V は反応の進行に伴って変化しないから、式 (1) は次式のように変形できる。

$$\frac{d(n_j/V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (2)$$

上式を成分 A に対して適用し、積分すると、

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (3)$$

が得られる。反応速度式の形を仮定し、式 (3) にそれを代入して積分すれば、反応率と反応時間の関係式が導出され、実験結果と比較して反応速度パラメータが決定される。

[III] 実験

本実験では、無水酢酸の加水分解反応を実施する。無水酢酸は水中で触媒なしに酢酸を生成する以下の加水分解反応が進行する。



本反応は、反応原料が無水酢酸と水であるが、大過剰の水存在下 (無水酢酸の希薄水溶液)

では、反応速度が無水酢酸に対して擬一次反応として以下のように表される。

$$-r_A = kC_A \quad (5)$$

ここでは、時間と反応率の関係から式(5)で表される速度式を決定する。

[IV] 分析法

無水酢酸は、常温・無触媒下で加水分解反応が進行するため、直接濃度を測定することが難しい。本実験では、以下のようにして無水酢酸の濃度を算出する。

無水酢酸 1 モルは加水分解により 2 モルの酢酸を生成する (式 (4)) が、アニリン存在下では、アニリンと優先的に反応して酢酸 1 モルとアセトアニリド 1 モルを生成する (式 (6))。



ある時間での反応途中の反応液をアニリンと反応させたときの酢酸濃度 (C_{2B}) と無水酢酸をすべて加水分解させたときの酢酸濃度 (C_{1B}) を用いると、無水酢酸の初期濃度 (C_{A0}) と反応途中における無水酢酸の濃度 (C_A) は次式で算出できる。

$$C_{A0} = C_{1B} / 2 \quad (7)$$

$$C_A = C_{1B} - C_{2B} \quad (8)$$

[V] 実験操作

※ 保護メガネを着用すること。

1) 滴定用 0.05 M NaOH 溶液の調製と標定

- 1) 1 M NaOH 水溶液 5 mL をホールピペットで 100 mL メスフラスコに採取し、純水を加えて 100 mL にして 0.05 M NaOH 水溶液を調製する。
- 2) 0.1 M HCl 水溶液 5 mL を 50 mL ビーカーに正確に採取し (ホールピペットを用いること)、純水 20 mL 程度とフェノールフタレイン溶液数滴を加えてから、上で調製した 0.05 M NaOH 水溶液をビュレットで滴定する。フェノールフタレインが淡紅色を呈し、数回かき混ぜても退色しない点を終点とする。色の変化を見やすくするために、ビーカーの下に白い紙を敷くこと。

2) 回分反応器を用いた無水酢酸の加水分解実験

- 1) 200 mL 三角フラスコに純水 150 mL とスターラーをセットし、恒温水槽 (25°C) 中で 10 分程度温度が安定するのを待つ。
- 2) 50 mL 試料採取用フラスコにアニリン飽和水 10 mL を採取する (全部で 7 個用

意する)。このとき、10 mL ピペットマンを利用する。

- 3) 1) の三角フラスコに無水酢酸 0.5 mL を加えて反応を開始させる。このとき、0.5 mL ピペットマンを利用する。
- 4) 反応時間 0.5 min、1 min、2 min、3 min、5 min、7 min 時に、反応中の 200 mL 三角フラスコから 5 mL を採取し、2) で用意した試料採取用フラスコに加える。このとき、5 mL ピペットマンを利用する。そして、攪拌後、分析用定温浴に 5 ~ 10 分間浸けておく。(反応中の三角フラスコは、そのままにしておく)
- 5) 各反応時間で得られた反応液とアニリンを反応させた後の酢酸濃度 C_{2B} を 0.05 M NaOH 水溶液で滴定することにより求める。このとき、フェノールフタレイン溶液数滴を加えること。また、 C_{1B} は完全に反応を完了させた反応液 (反応時間 30 min 以上) の滴定から求める。

[廃液処理]

酢酸のみが含まれている廃液は、NaOH 水溶液で中和後水道に捨てる。アニリンの飽和水溶液が含まれている廃液は、希薄水溶液用の廃液容器 (赤いタンク) に捨てる。

(注) 廃液を捨てる際、攪拌子を一緒に捨てないように注意すること。

[VI] 課題 & 考察

- 1) 省略
- 2) 省略
- 3) 本実験で使用した 0.05 M NaOH 水溶液のファクター f_{NaOH} を算出せよ。
- 4) 本実験で NaOH 水溶液のファクターを求めなければならないのは何故か。
- 5) 本実験で、各反応時間における“反応途中の反応液をアニリンと反応させたときの酢酸濃度 (C_{2B})” および“無水酢酸をすべて加水分解させたときの酢酸濃度 (C_{1B})” を算出せよ。表にしてまとめること。
- 6) C_{2B} と C_{1B} から各時間における反応率 x_A を算出せよ。表にしてまとめること。
- 7) $\ln(1-x_A)$ 対 t の関係をグラフに表し、本反応が無水酢酸濃度に対して 1 次で進行するとして反応速度式を決定せよ。導出過程を明確に記すこと。
- 8) 異なる反応温度 (少なくとも 3 点) に於いて実験を行い、得られる反応速度値の Arrhenius プロットにより、頻度因子および活性化エネルギーを算出せよ。

以上