

プロピレンクロロヒドリンの水酸化カルシウム によるケン化反応速度

内 田 侃 一
貞 弘 謙 志
藤 井 龍

Kinetics of the Saponification of Propylene-chlorohydrin in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solution and in Lime Milk

Kan-ichi Uchida
Kenji Sadahiro
Toru Fujii

- (1) The kinetics of the saponification of propylene chlorohydrin both in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution and in lime milk was studied by a batch reactor.
- (2) In $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution, the data fitted the rate equation which is the first-order with respect to propylene chlorohydrin and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respectively. The reaction velocity constant was obtained as follows:
 α -Isomer : $k_2 = 2.18 \times 10^{16} \exp(-20,300/RT)$ l/mole/min
 β -Isomer : $k_2' = 8.73 \times 10^{15} \exp(-20,300/RT)$ l/mole/min
- (3) In lime milk, the rate-controlling step was found not in the solution process of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solid but in the reaction between propylene chlorohydrin and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution. The reaction velocity constant was obtained as follows:
 α -Isomer : $k_1 = 2.63 \times 10^{12} \exp(-17,500/RT)$ min⁻¹
 β -Isomer : $k_1 = 1.09 \times 10^{12} \exp(-17,500/RT)$ min⁻¹

1. ま え が き

プロピレンクロロヒドリン (以下 P.C.H. と略記する) のケン化反応に関する動力学的研究には Smith¹⁾ および Porret²⁾ らの研究がある。Smith は $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の希薄溶液を用いた場合のケン化速度を測定し、種々な合成法における α 体と β 体との生成割合を決定している。また Porret は NaOH 溶液を用い、P.C.H. のケン化反応に関する反応機構を論じている。われわれはクロロヒドリン法プロピレンオキサイド (以下と P.O. と略記する) 製造研究の一部として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた動力学の検討を希薄領域と濃厚領域 (石灰乳) について行った。

特に石灰乳を含む系においては石灰粒子の溶解が反応を律することも考えられ、この系についての研究は工学的に興味のあるところである。

2. 試料の調整

実験に用いた α および β -P.C.H. は P.O. に HCl ガスを吹込んで α 体、 β 体の混合物を合成し、80段の精密蒸留塔にて減圧精留して分離した。いずれも Cl 含量が理論値の99%以内に、また $\text{Ba}(\text{OH})_2$ によるケン化速度恒数が Smith¹⁾ の値と98%以内に一致することをもって純品とした。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液は一般の分析試薬調製法に準じ、乳については特級の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末と CO_2 を含まない純水を用いて調製した。この乳は325メッシュのふるいを通過する。

3. 実験方法

[1] 希薄領域の場合

恒温槽中の 500c.c. 容 4つ口フラスコに一定量の濃度既知の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を入れ、 N_2 ガスを通じつつ一定速度でかきまぜを行う。一方別容器中に一定量の濃度既知の P.C.H. 溶液を入れ、この両者が所定温度に達したとき P.C.H. 溶液をフラスコ中に投じて反応を開始する。一定時間ごとにピペットにてサンプリングを行い Volhard 法にて Cl^- の増加量を追跡する。反応停止剤としては 1 : 1 HNO_3 を用いた。なおピペットの先端を切り、サンプリングに要する時間が 3 ~ 5 秒となるように工夫した。

[2] 濃厚領域の場合

ほとんど希薄溶液の場合と同じであるが、使用した 4つ口フラスコは 200c.c. 容のものであり、1回に用いた総液量はほぼ 150c.c. である。

4. 希薄領域の実験結果と吟味

[1] 実験結果

代表的な実験データを Table 1, 2, 3 に示す。以下用いる記号を次のごとく定める。

- C_A : P.C.H. 溶液の濃度 mole/l
- C_B : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の濃度 mole/l
- C_{A0}, C_{B0} : それぞれの初濃度 mole/l
- t : 反応時間 min
- k_1 : 一次反応速度恒数 min^{-1}
- k_2 : 二次反応速度恒数 l/mole/min

Table 1 Saponification Data of α -Isomer at 30°C

time	0.0	1.5	3.0	4.5	6.0	7.5	9.0
$C_A \times 10^2$	1.495	1.157	0.977	0.851	0.787	0.729	0.697
$C_B \times 10^2$	0.461	0.292	0.202	0.139	0.107	0.078	0.062

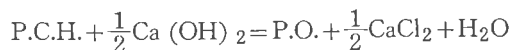
Table 2 Saponification Data of β -Isomer at 25°C

time	0.0	5.0	10.6	15.0	20.0	30.0	40.0
$C_A \times 10^2$	1.660	1.338	1.120	1.028	1.942	0.830	0.768
$C_B \times 10^2$	0.483	0.322	0.213	0.167	0.124	0.068	0.037

Table 3 Saponification Data of α -Isomer at 20°C

time	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
$C_A \times 10^2$	2.725	2.225	1.925	1.721	1.585	1.497	1.401
$C_B \times 10^2$	0.827	0.577	0.427	0.325	0.257	0.213	0.165
$k_2 \times 10^{-1}$	—	1.47	1.47	1.47	1.47	1.42	1.47

P.C.H. のケン化反応



が希薄溶液すなわち均一系の反応であれば容易に二次反応と推定される。

$$-dC_A/dt = k_2 C_A \cdot C_B \quad (1)$$

$$(C_{A0} - C_A) = 2(B_0 - C_B) \quad (2)$$

(1), (2)式から

$$kt = \frac{2.303}{\frac{1}{2}C_{A0} - C_{B0}} \log \left\{ \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \right) \cdot \left(\frac{C_A}{C_B} \right) \right\} \quad (3)$$

ただし $C_{A0} \approx 2C_{B0}$

したがって Table 1, 2, のデータについて t と $\log C_A/C_B$ をプロットしてみると Fig. 1 のごとく直線関係がえられ、反応は二次反応として進行することは明らかである。また直線の傾斜から k_2 が求められる。

種々の温度について求めた速度恒数は Fig. 2 に示し

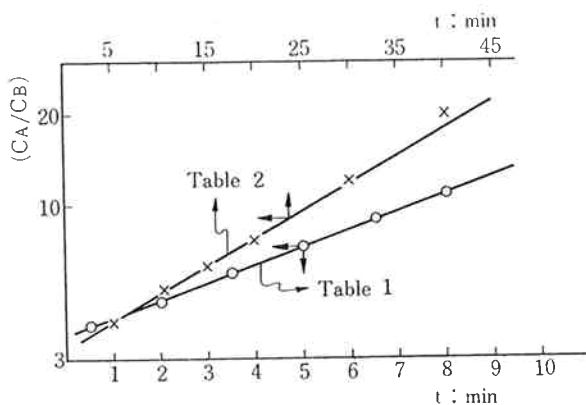


Fig. 1 Saponification of P.C.H. in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ soln.

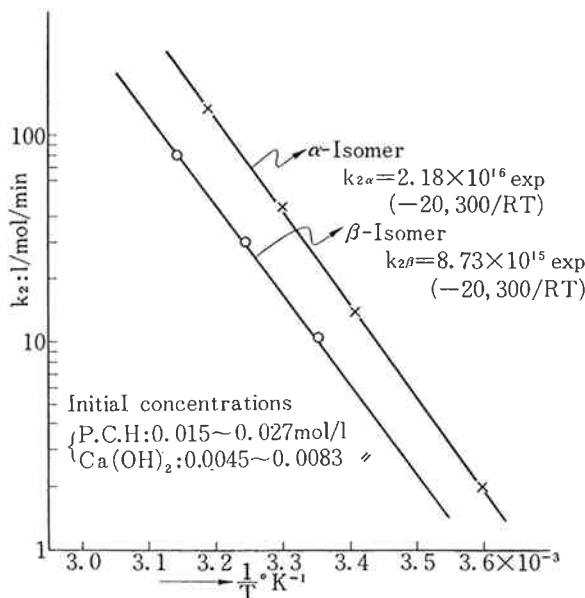


Fig. 2 Relation between k_2 and Temp.

たようにアレニウスプロットを満足しており、 α 体、 β 体ともにはほぼ平行にあり、活性化エネルギーは等しく、それぞれの k_2 は次のごとく計算される。

$$k_2 \alpha = 2.18 \times 10^{16} \exp(-20,300/RT) \quad (4)$$

$$k_2 \beta = 8.73 \times 10^{15} \exp(-20,300/RT) \quad (5)$$

[2] 吟味

(1) 逆反応の検討を次のごとく行った。P.O. および CaCl_2 それぞれ、初濃度を 1.78×10^{-2} 、 5.1×10^{-3} mole/l とし、 25°C で Cl^- の変化を追跡してみたが、1,000 分後も変化しなかったため逆反応は無視できると結論した。

(2) Porret²⁾ は NaOH 溶液を用いたときの活性化エネルギーとして $19,900\text{cal/mole}$ を与えており、われわ

れの結果とよく一致している。

5. 濃厚領域（石灰乳）の実験結果と吟味

[1] 実験結果

(1) かきまぜ速度の影響

石灰乳を用いた場合かきまぜ速度の影響は Fig. 3 および Fig. 4 のごとくほとんどない。

(2) 濃度およびモル比の影響

Fig. 5 にみられるように反応速度は、液濃度およびモル比にはほとんど無関係である。

(3) 温度の影響

Fig. 6 にみられるように温度によって反応は大きく加速されることが判る。

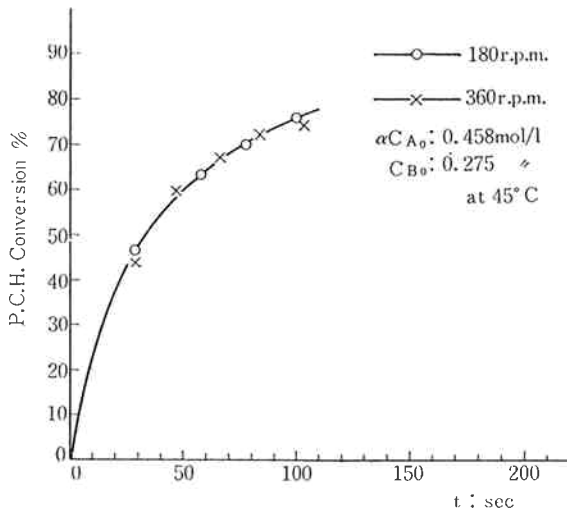


Fig. 3 Effect of Agitation in Saponification of α -P.C.H. in Lime Milk.

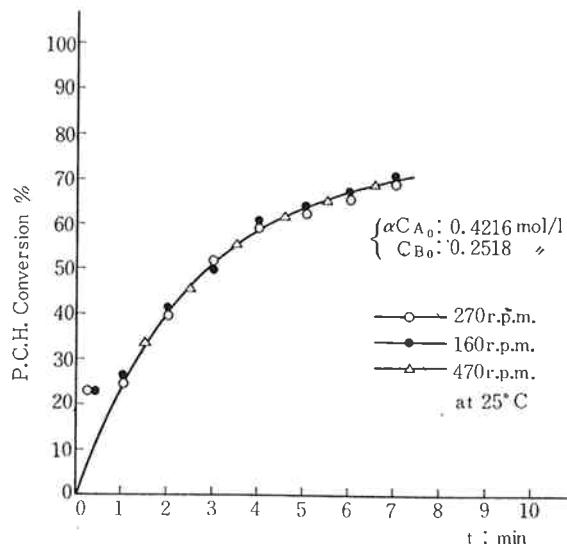


Fig. 4 Effect of Agitation in Saponification of α -P.C.H. in Lime Milk.

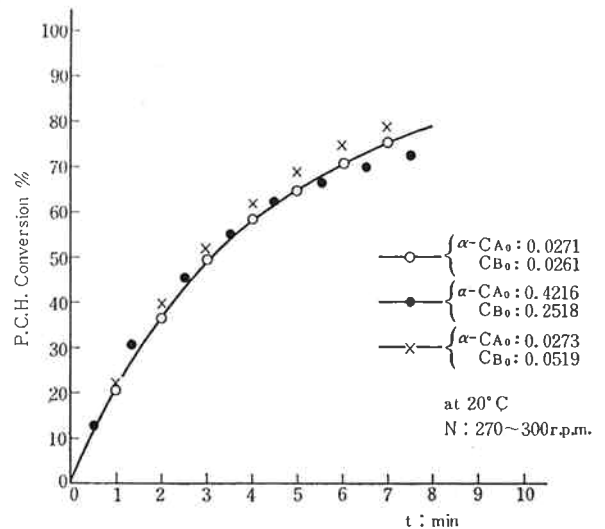


Fig. 5 Effect of Mol-Ratio in Saponification of α -P.C.H. in Lime Milk.

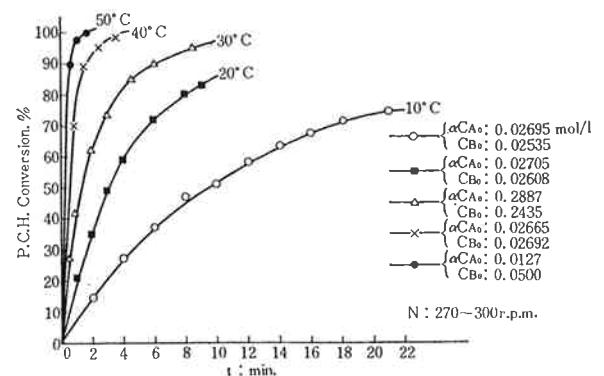
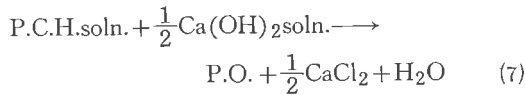
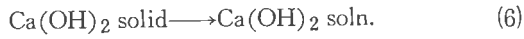


Fig. 6 Effect of Temp. in Saponification of α -P.C.H. in Lime Milk.

(4) 結果の解析

以上の実験結果から乳を用いるこの反応は、少くとも

50°C 以下では反応律速であることが推定される。すなわち



の過程のうち(6)が平衡にあるものと考えられる。

希薄領域で成立した(1)式

$$-dC_A/dt = k_2 C_A \cdot C_B$$

のうち $C_B = \text{const.}$ とみなせるから、

$$-dC_A/dt = k_1 C_A \quad (8)$$

$$\therefore k \cdot t = 2.303 \log C_{A0}/C_A \quad (9)$$

のごとくなり、石灰乳を用いる系では(9)式が常に成立すると考えられる。

したがって実験データを t と $\log C_{A0}/C_A$ について点描すれば直線関係が得られるはずである。その代表的結果を Table 4, 5 に、 t と $\log C_{A0}/C_A$ の関係を Fig. 7 に示す。

Table 4 Saponification Data of α -Isomer in Lime Milk at 20°C

t	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$C_A \times 10$	0.2725	0.2141	0.1653	0.1313	0.1013	0.0841	0.0645
$C_B \times 10$	0.5190	0.4898	0.4654	0.4484	0.4334	0.4248	0.4150

Table 5 Saponification Data of α -Isomer in Lime Milk at 30°C

t	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$C_A \times 10$	0.2887	0.2092	0.1657	0.1347	0.1097	0.0872	0.0760
$C_B \times 10$	0.2435	0.2037	0.1820	0.1665	0.1540	0.1427	0.1371

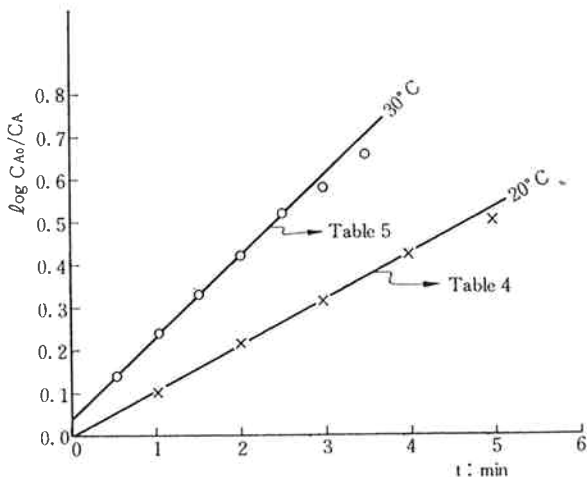


Fig. 7 $\log C_{A0}/C_A$ vs. time

Fig. 7 の直線の傾斜から k_1 がえられる。種々の温度についてのアレニウスプロットを Fig. 8 に示した。

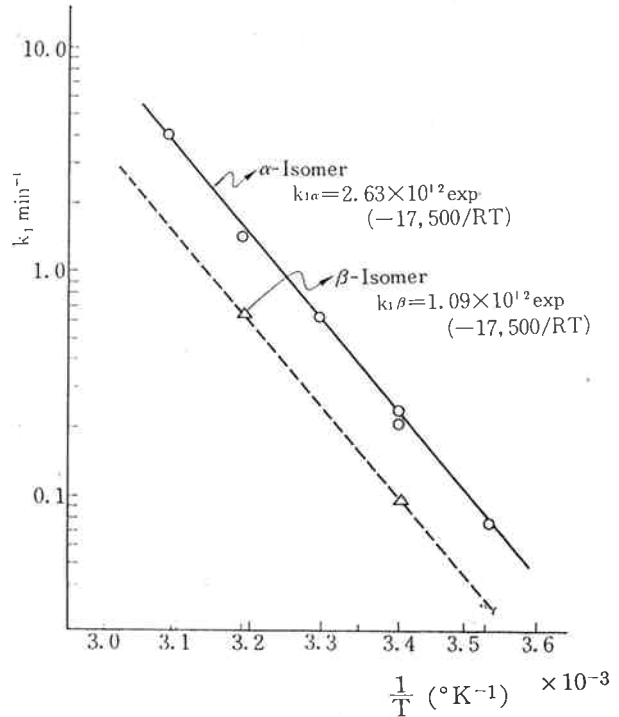


Fig. 8 Relation between k_1 and Temp.

Fig. 8 から α 体、 β 体の k_1 は次のごとくえられる。

$$k_{1\alpha} = 2.63 \times 10^{12} \exp(-17,500/RT)$$

$$k_{1\beta} = 1.09 \times 10^{12} \exp(-17,500/RT)$$

工業的操作条件に近いような P.C.H. 溶液および乳濃度のかかなり高い場合には、Table 6 に示したように k_1 が一定値をとらず時間とともに小さくなることが観察された。

Table 6 Saponification Data of α -Isomer in Lime Milk at 25°C

t	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
C_A	0.4216	0.3126	0.2506	0.2072	0.1660	0.1526	0.1340
C_B	0.2518	0.1973	0.1663	0.1446	0.1240	0.1178	0.1080
$k_1 \times 10$	0.352*	0.299	0.260	0.237	0.233	0.202	0.191

* extrapolation value

この現象は Porret²⁾ も認めており、一旦生成した P.O. が未反応 P.C.H. と縮合する副反応に基づくものとされている。この場合には外挿によって副反応を無視しうる k_1 すなわち $t=0$ の k_1 の値をとればよく、上記の場合には、 k_1 は 0.352 min^{-1} とえられ、Fig. 8 からえられた値とよく一致していることがわかる。

(5) 吟味

以上の実験結果から 50°C 以下の温度では

$k_1 = k_2 C_B^*$ C_B^* : Ca(OH)₂ の溶解度 mole/l
 が成立することは明らかである。Table 6 に示した実験例において、 $t = \infty$ のときの Ca(OH)₂ 溶解度を上澄液の分析によって求めたところ C_B^* として 0.0148 mole/l がえられた。一方 Fig. 2 および Fig. 8 から k_2, k_1 を求め C_B^* を算出すると

$$C_B^* = \frac{0.38}{26} = 0.0146$$

となり実測値とよく一致していることがわかる。

厳密には液組成は時間的に変化しているものであるから C_B^* は必ずしも一定ではないはずである。

Fig. 9 は k_1 と k_2 から算出した C_B^* の値であって、純水に対する溶解度よりやや小なる値をとっている。

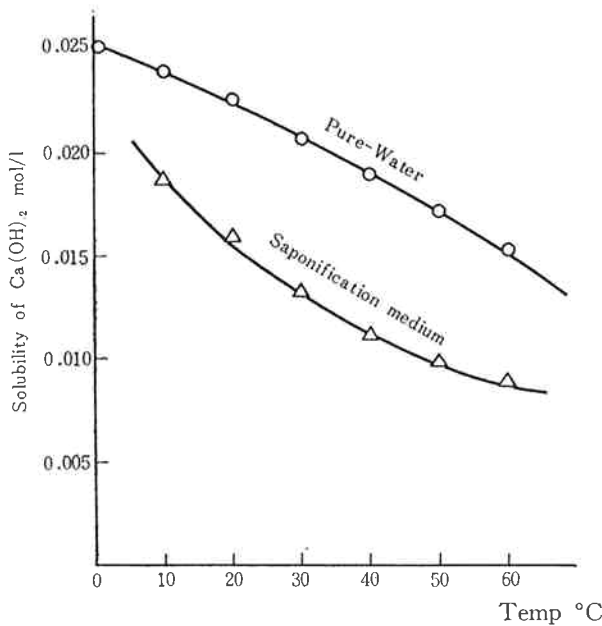


Fig. 9 Solubilities of Ca(OH)₂

McClellan³⁾ は工場操作条件下におけるエチレンクロルヒドリンのケン化は石灰粒子の溶解が律速であると述べているが、何ら実験データが示さてれないので検討

の余地がない。

われわれの実験からみると 50°C まではたしかに反応律速であるが、さらに高温の領域では反応が早くなって、実測不能であったので律速の判定は下し得なかった。

また永田⁴⁾らは固液反応において、ある一定値以上の接触面をもつ系では溶解拡散の影響は現れなくなって、化学反応律速となることを証明している。われわれの用いたように微細な乳を含む系では理論量に対し20%過剰の乳を用いたときですらこの限界値以上の接触面を有していたものと考えられる。

6. まとめ

プロピレンクロルヒドリンの Ca(OH)₂ によるケン化反応速度を測定した結果次の結論を得た。

[1] Ca(OH)₂ の溶解度以下すなわち均一系の希薄領域では反応は P.C.H. および Ca(OH)₂ の濃度につきそれぞれ一次で全体として二次反応である。活性化エネルギーは α 体 β 体とも等しく 20,300 cal/mole であって次のアレニウス式を導いた。

$$k_2 \alpha = 2.18 \times 10^{16} \exp(-20,300/RT) \text{ l/mole/min}$$

$$k_2 \beta = 8.73 \times 10^{15} \exp(-20,300/RT) \text{ //}$$

[2] 325メッシュを通過する石灰乳を用いるときは少くとも 50°C までは反応律速であって、反応は P.C.H. につき一次 Ca(OH)₂ につき 0 次全体として一次反応である。活性化エネルギーは α 体、 β 体とも 17,500 cal/mole であって次のアレニウス式を導いた。

$$k_1 \alpha = 2.63 \times 10^{12} \exp(-17,500/RT) \text{ min}^{-1}$$

$$k_1 \beta = 1.09 \times 10^{12} \exp(-17,500/RT) \text{ //}$$

[3] α 体は β 体に比して液の濃度の如何にかかわらず常に 2.5 倍早く反応する。

6. 文献

- 1) Smith : Acta. Chem. Scand. 1, 557 (1947)
- 2) Porret : Helv. Chim. Acta. 30, 701 (1947)
- 3) McClellan : Ind. Eng. Chem. 42, 2402 (1950)
- 4) 永田 : 化学工学, 24, 728 (1960)