

液体混合溶媒中の反応速度定数の相関

加藤 治雄*, 米澤 節子**, 荒井 康彦**

Correlation of Reaction Rate Constants in Mixed Liquid Solvents

Haruo KATO†, Setsuko YONEZAWA†† and Yasuhiko ARAI††

An empirical method has been proposed to correlate the reaction rate constants in mixed liquid solvents based on the Arrhenius equation. A Redlich-Kister type excess function is introduced to obtain the excess activation energy in the mixed solvent. The rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction in dilute solution of the hexane + nitrobenzene mixture previously reported was examined. It is found that the present model can correlated the reaction rate constants with a good agreement.

Key Words: reaction rate constants, Arrhenius equation, mixed liquid solvent, excess activation energy, correlation

1. 緒言

化学工業では、反応によって有用な物質を製造することが多い。その場合、適切な溶媒が用いられるが、溶媒が混合系であることが少なくない。混合物を構成する各純溶媒中での反応速度定数から混合溶媒中の反応速度定数が予測できれば、反応器の設計においてきわめて有用である。本研究では、よく知られた Arrhenius 式に基づき、活性化エネルギーに過剰関数を導入した簡単な反応速度定数相関モデルを提案し、すでに報告した実測データを用いてその適用性について検討する。

2. 混合溶媒中の反応速度定数の相関式

簡単のため、まず 2 成分系混合溶媒について考えると、各純溶媒（下添字 1 および 2）中の反応速度定数 k は Arrhenius 式によると次式で与えられる¹⁾。

$$k_1 = A \exp(-E_1/RT) \quad (1)$$

$$k_2 = A \exp(-E_2/RT) \quad (2)$$

ここで A は頻度因子であるが、一般に温度のみの関数と考えられるので¹⁾、同一温度であれば定数として取り扱うことができる。また E はそれぞれの純溶媒中での反応の活性化エネルギーである。さらに、混合溶媒中の反応速度定数 k_m を次式で表す。

$$k_m = A \exp(-E_m/RT) \quad (3)$$

したがって、 k_m の値を予測するためには、混合溶媒中での活性化エネルギー E_m を求めなければならない。そこで、本研究では次式を提案する。

$$E_m = x_1 E_1 + x_2 E_2 + \Delta E_{12} \quad (4)$$

ここで、 x はモル分率であり、 ΔE_{12} は活性化エネルギーの過剰量である。いま $\Delta E_{12} = 0$ とすることができれば、式(1)~式(4)より、混合溶媒中の反応速度定数は各純溶媒中の速度定数より推算できる。

$$\ln k_m^0 = x_1 \ln k_1 + x_2 \ln k_2 \quad (5)$$

式(5)は過剰量を $\Delta E_{12} = 0$ として求められるので、基準（理想）系の反応速度定数 k_m^0 を与える式と考えられる。非理想性の強い実在の混合溶媒 ($\Delta E_{12} \neq 0$) については、以上の関係式より、次式が導出される。

$$\ln k_m - \ln k_m^0 = -\Delta E_{12}/RT \quad (6)$$

さらに、溶液の過剰 Gibbs エネルギーを表すためにしばしば用いられる Redlich-Kister 型の過剰関数²⁾ で ΔE_{12} が求められるものと仮定する。

$$\Delta E_{12}/RT = x_1 x_2 \{a_{12} + b_{12}(x_1 - x_2)\} \quad (7)$$

ここで提案するモデルの利点は、 $\Delta E_{123} = \Delta E_{12} + \Delta E_{13} + \Delta E_{23}$ の加成性が成り立つとすれば、純溶媒および 2 成分系混合溶媒中の反応速度定数を用いて、3 成分系以上の多成分系混合溶媒中の反応速度定数が計算のみによって予測可能になることである。

3. 適用例

すでに著者らが報告したヘキサン (1) + ニトロベンゼン (2) 混合溶媒中のイソプレンと無水マレイン酸の反応速度定数^{3,4)} を例にして、上述のモデルの適用性を検討した。本反応は 2 分子・2 次反応であることが知られており、 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の単位で表した反応速度定数は 10^{-4} のオーダーである。参考までにそれらの値を Table 1 に示す。極性の強いニトロベンゼン中の

平成16年4月2日受付;平成16年5月21日受理

* 一関工業高等専門学校 物質化学工学科

〒021-8511 一関市萩荘字高梨

** 九州大学大学院工学研究院 化学工学部門

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

† Department of Chemical Engineering, Ichinoseki National College of Technology, Aza-Takanashi, Hagisho, Ichinoseki, 021-8511, JAPAN
E-mail: kato-h@ichinoseki.ac.jp

†† Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, 6-10-1 Hakozaiki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581, JAPAN
E-mail: arai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

Table 1 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction at 293.88 K in dilute solution of the hexane(1)+nitrobenzene(2) mixture^{3,4)}

Mole fraction of nitrobenzene x_2	$k_m \times 10^4$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
1.000	2.88
0.915	2.47
0.910	2.47
0.817	2.13
0.711	1.73
0.710	1.75
0.610	1.50
0.520	1.35
0.431	1.24
0.429	1.26
0.350	1.11
0.267	0.963
0.126	0.698
0.050	0.484
0.010	0.325
0.009	0.355
0.000	0.300

反応速度定数は、無極性のヘキサン中の値より約10倍ほど大きい。また組成依存性を Figure 1 に示すが単純なモル分率平均より小さく、式(5) で求めた値より大きいことが示される。これらのデータをもとに、式(5)、(6) より $-\Delta E_{12}/RT$ を求めると Figure 2 のようになる。これより活性化エネルギーの過剰

量はゼロではなく、組成に関しても非対称であることが示される。この過剰量は式(7) で、 $a_{12} = -1.80$ および $b_{12} = -1.96$ とすることでほぼ良好に表現することができる。さらに、これらのパラメータを用いて式(5)~式(7) により、反応速度定数を算出し、実測値と比較すると Figure 3 のようになる。これより混合溶媒中の反応速度定数が良好に相関できることが示され、本モデルの有用性が確認された。

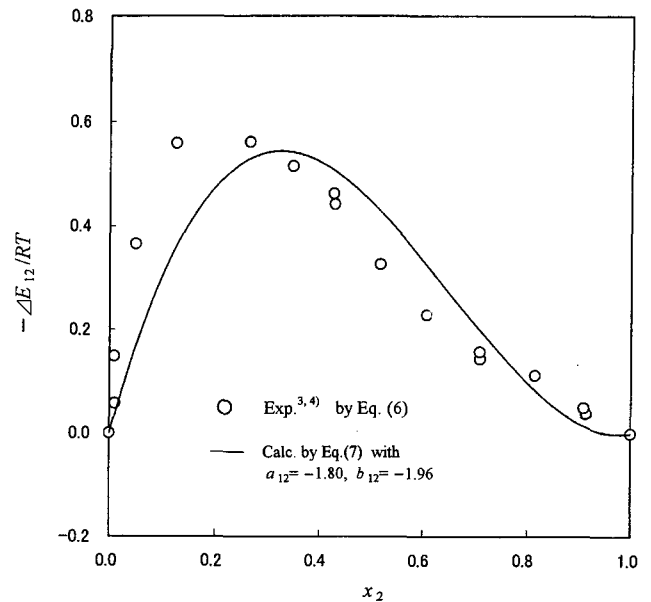


Figure 2 Excess activation energy of rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction at 293.88 K in dilute solution of the hexane(1)+nitrobenzene (2) mixture.

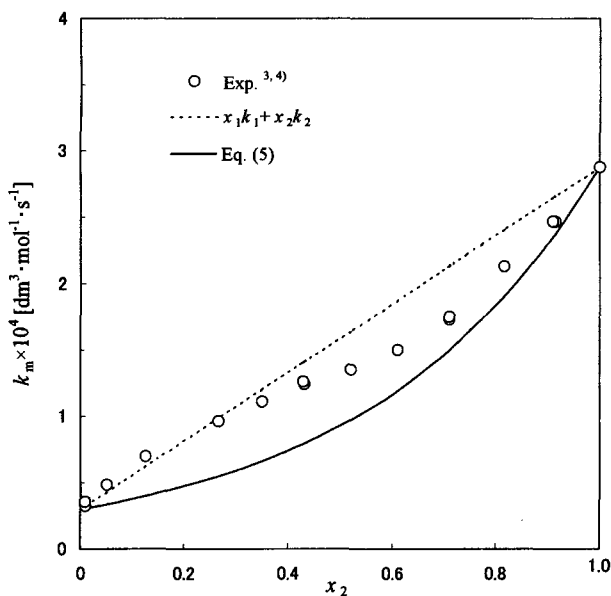


Figure 1 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction at 293.88 K in dilute solution of the hexane(1)+nitrobenzene(2) mixture.

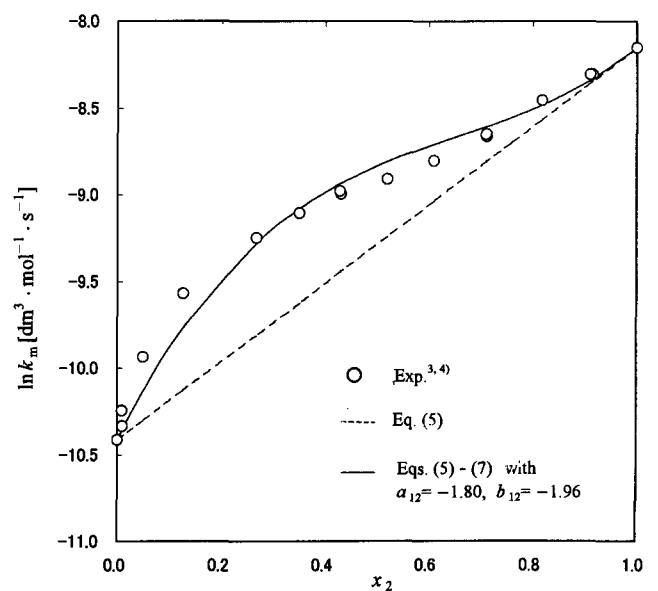


Figure 3 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction at 293.88 K in dilute solution of the hexane(1)+nitrobenzene(2) mixture.

4. 結言

Arrhenius 式に基づき、活性化エネルギーに過剰項を導入することで、液体混合溶媒中の反応速度定数の簡便な相関モデルを提案した。著者らがすでに報告したヘキサン+ニトロベンゼン中でのイソプレンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応の実測値を用いて、本モデルの適用性を検証したところ、ほぼ満足な結果が得られた。本モデルの利点は、活性化エネルギーの過剰項について加成性が成り立てば、3 成分系以上の多成分系混合溶媒中の反応速度が計算のみによって予測できることである。他の 2 成分系混合溶媒への適用性の検討ならびに 3 成分系以上の混合溶媒中の反応速度定数の推算が可能かどうかを検証することが今後の課題である。

文 献

- 1) 坪村 宏 (1994): “新物理化学 (下)”, 22 章, 化学同人
- 2) 斎藤正三郎 (1983): “統計熱力学による平衡物性推算の基礎 (補訂版)”, 8 章, 培風館
- 3) T. Nishikawa, Y. Inoue, M. Sato, Y. Iwai, Y. Arai (1998): Isoprene-Maleic Anhydride Reaction Rate in Hexane-Nitrobenzene Mixture near Critical Points, *AIChE J.*, 44(7), 1706-1708
- 4) 加藤治雄, 藤 伸匡, 米澤節子, 荒井康彦 (2001): 液体混合溶媒の臨界点近傍における反応速度, *九州大学工学集報*, 74(6), 623-627