

高压炭酸ガス中における酢酸塩と炭酸塩よりマロン酸塩の合成

工 藤 清・竹 崎 嘉 真

Kogyo Kagaku Zasshi 70, 2147~2152 (1967)

Synthesis of Alkali Malonates from Alkali Acetates, Carbonates and Carbon Dioxide under High Pressure

by Kiyoshi KUDO and Yoshimasa TAKEZAKI

The reaction of alkali acetates with carbon dioxide and alkali carbonates to produce alkali malonates has been studied under high pressure: $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{K})_2 + \text{KHCO}_3$.

The optimum conditions for the synthesis of malonates have been found as follows: the feed mole ratio of potassium acetate to potassium carbonate is 2 or higher; the reaction temperature, 250~260°C; the pressure of carbon dioxide, 400 kg/cm² or higher; and the reaction time, 2 hours or longer. Under these conditions the yield of the malonate is 50~60 mole % based on the acetate used. Only potassium carbonate can give good results, but as for acetate sodium salt is as effective as potassium salt.

When the reaction is started, the reaction takes place between solid reactants and gaseous carbon dioxide, but when a small amount of malonate is produced it dissolves the neighboring portion of acetate, and in the later stage the reaction proceeds in the molten liquid phase to the final equilibrium.

The apparent equilibrium constant of the over-all reaction in the liquid phase has been determined to be 7.9×10^{-4} (atm⁻¹) at 250°C.

Institute for Chemical Research, Kyoto University: Kyoto, Japan

[工業化学雑誌 70 卷 11 号 別刷]

日 本 化 学 会

高圧炭酸ガス中における酢酸塩と炭酸塩よりマロン酸塩の合成

(昭和42年5月13日受理)

工藤 清・竹崎 嘉真*1

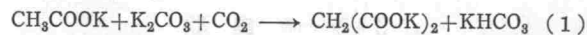
主に酢酸カリウムと炭酸カリウム混合物を原料として、これを高圧炭酸ガスと反応させマロン酸カリウムの合成を行なった。その最高収率は、反応温度 250°C、圧力 850 kg/cm²、2.5 時間で約 60% (酢酸カリウム基準) であり、酢酸ナトリウムを用いてもほぼ同収率を得られるが、他の炭酸塩ではほとんど得られなかった。水の存在はこの反応に非常に不利であり、また効果ある触媒は見いだしえなかった。

本反応は反応初期には気固相反応であるが、マロン酸塩が一部生成してくると、これが酢酸塩と共融し溶液反応となるので、炭酸ガス、原料濃度、および炭酸水素カリウムの添加の影響について検討し、本反応に化学平衡が存在することを見だし、見かけの平衡定数として、250°C で 7.92×10^{-4} (atm⁻¹) を得た。

1 緒 言

マロン酸の製法としては、マレイン酸の次亜塩素酸カリウムの酸化法¹⁾、バルビツル酸のアルカリ加水分解法²⁾、モノクロル酢酸をシアノ酢酸に変える加水分解法³⁾、さらにケテンの二量体のオゾン酸化法⁴⁾などが一般に知られているが、最近酢酸カリウムと炭酸カリウム混合物に直接炭酸ガスを付加させ、マロン酸カリウ

ムをえる方法が Raecke らにより報告されている⁵⁾。この反応は (1) 式で示され、収率は 300°C、500 atm、3 時間、鉄触媒下で 75% を得たという。



この報告は特許公告であるために詳細な点は不明である。著者らは酢酸塩、炭酸塩、触媒の効果および最適条件について検討を行ない、主に平衡論の立場から考察を行なった結果を報告する。

2 実 験 法

2.1 試 薬

酢酸カリウム、炭酸カリウム：市販品特級、純度 99.5% 以上

5) B. Raecke, *Angew. Chem.*, 76, 892 (1964); D. P., 1185602 (1965).

*1 Kiyoshi KUDO, Yoshimasa TAKEZAKI 京都大学化学研究所：京都市左京区吉田本町。

- 1) L. F. Fieser, M. Fieser, "Text Book Organic Chemistry", Maruzen C. L (1952) p. 289.
- 2) Baeyer, *Ann Chem.*, 130, 143 (1864).
- 3) C. D. Hurd, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1461 (1950).
- 4) Weiner, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, 376 (1943).

炭酸ガス：市販品，純度 95% 以上

2.2 装置

回転磁石付かきまぜ方式のステンレス製オートクレーブ（内容積 100 ml および 330 ml）

2.3 操作

乾燥酢酸カリウム，炭酸カリウムの所定量を 100 メッシュ程度に粉碎混合し，上記オートクレーブ中に充てんしたのち，オートクレーブ中で 100~200°C，5~10 mmHg，1 時間の減圧乾燥を行なう。この原料充てんオートクレーブを -40~-60°C に冷却し所定量の液体炭酸を充てんしたのち，所定温度に昇温保持し反応を行なう。反応終了時に室温まで急冷しガスを排出し，生成物は水に溶解させ採取する。

2.4 分析法

2.4.1 マロン酸 反応生成物の水溶液中一部を用い，20% 硝酸水溶液で酸性とし炭酸塩を分解，室温で減圧吸引を行ない完全に炭酸を除去する。次にこれに 20% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 4.5~5 に戻して約 20% 酢酸鉛水溶液を過剰に加えてマロン酸鉛を析出させ（室温で 10~15 時間熟成），ろ過，乾燥，秤量を行なう。

2.4.2 酢酸カリウム 反応生成物の水溶液中一部を直接に陽イオン交換樹脂（アンパーライト 120）を通し，マロン酸カリウム，酢酸カリウムを遊離酸に戻し，室温で減圧吸引を行ない脱炭酸したのちアルカリ滴定で全酸を求め，これより前項で求めたマロン酸量を差し引き，残酸量を酢酸カリウムに相当する酢酸量とする。

2.4.3 炭酸カリウム 酢酸カリウム，マロン酸カリウム，炭酸水素カリウムはフェノールフタレイン指示薬に対し陰性を示し，炭酸カリウムのみ陽性を示すため，反応生成物の水溶液中一部を直接にフェノールフタレイン指示薬を用い中和滴定を行ない，その消費量を炭酸カリウムの量とする。

2.4.4 炭酸水素カリウム 反応生成物の水溶液の一部に約 20% 酢酸鉛水溶液を加えて炭酸カリウム，炭酸水素カリウム，マロン酸カリウムを鉛塩として析出させ，この全鉛塩量より前項によるマロン酸カリウム，炭酸カリウムの鉛塩量を差し引いた残量を炭酸水素カリウムの鉛塩として算出する。

2.4.5 マロン酸の確認と同定 反応生成物の水溶液を酸性とし脱炭酸したのち，*n*-ヘキサンにて酢酸を抽出，残水溶液中にあるマロン酸をエーテルで連続抽出し，エーテル除去，減圧乾燥を行ない，得られた白色結晶体について融点測定，2-*p*-トルイダイドの融点測定，酸価，および鉛塩中の鉛の定量を行ない表 1 の結果を得た。

3 予備実験

3.1 原料酢酸塩および炭酸塩の種類

酢酸塩，炭酸塩のアルカリ類を変えてマロン酸塩の生成率をしらべ比較検討した。反応条件は充てんモル比（炭酸塩/酢酸塩）2~2.8，CO₂ 500~600 kg/cm²，

6) Heintzel, *Ann. Chem.*, 139, 132 (1873).

7) 杉山 登, “有機化合物の微量確認法”, 培風館 (1957) p. 247.

表 1 マロン酸の同定

	実測値	文献および理論値
マロン酸の融点 (°C)	136~137	133.9~135 ⁶⁾
2- <i>p</i> -トルイダイドの融点 (°C)	245~246	252 ⁷⁾
酸 価 ^{a)}	0.966	
マロン酸鉛塩中の鉛含有率 ^{b)}	32.9	34.4

a) 酸価=1/2(消費アルカリモル数)/(試料グラム数/マロン酸の分子量)
b) wt%

表 2 原料酢酸塩および炭酸塩の種類

酢酸塩 / 炭酸塩	K	Na	NH ₄	KおよびNa 1:1 混合物
K	50.3	51.0	35.1	51.6 ^{a)}
Na	4.8 ^{b)}	0.7 ^{b)}	—	26.5 ^{a)}
NH ₄	0	—	0	—
Zn	5.2 ^{a)}	—	—	—

収率：充てん酢酸基準 (mol%)

a) 炭酸塩基準 (mol%)

b) 反応温度 280°C

250°C，2.5 時間。その結果（表 2）よりカリウム塩が最もよく，酢酸塩に関してはナトリウム塩でもカリウム塩同様の結果が得られた。

3.2 原料層の厚さ，粒子の大きさ，かきまぜの影響

本反応の様相，最適方法をしらべるために酢酸カリウム，炭酸カリウムを原料として，充てんモル比 2.8，CO₂ 450 kg/cm²，2.5 時間の条件下で，かきまぜる，かきまぜない，薄層式反応法，原料粒子の大きさ，などについて検討を行なった結果（表 3），いずれの場合においても顕著な効果は認められなかった。

一方，反応後の混合物が溶融固化した形態を示していることから，反応中反応系はかきまぜ困難な半融状態となるためにかきまぜの効果はみられないものと考えられる。層の厚みまたは粒子の相違も反応の大部分が進行する半融状態では，その差がなくなるため収率に影響がないものと考えられる。

3.3 触媒効果

鉄，酸化鉄(III)（和光純薬工業（株）製特級品を乾燥してそのまま用いる），鉄：酸化鉄(III)混合（これは特許⁹⁾記載），酸化カドミウム，ヨウ化カドミウム，ヨウ化カリウム（ヘンケル法の触媒）などについて，250°C，CO₂ 450 kg/cm²，2.5 時間の同一条件下で触媒効果の検討を行ない表 4 の結果をえた。また器壁効果を検討するために，酢酸カリウム-酢酸ナトリウム混合酢酸塩を原料としてガラスおよびステンレス鋼器壁について検討を行ない表 5 の結果がえられた。これらの結果から特に顕著な触媒効果はみられず，また器壁効果も 5% 程度であることが知られた。

3.4 マロン酸カリウムと酢酸カリウム混合物の融点測定

原料酢酸カリウムと本反応の生成物であるマロン酸カリウム（MK）との混合物の融点を測定すると図 1 に示す結果が得られ，融点降下度は組成比 6:4 の領域で最大を示している。この結果から原料の融点以下，250°C なる温度において，反応系は反応初

表 3 原料層の厚さ，粒子の大きさ，かきまぜの影響

	かきまぜ		薄層法			粒子の大きさ (メッシュ)			
	かきまぜる	かきまぜない	原料層の厚 (mm)			ACOK	100<	35~65	100<
			0.5~1	2~2.5	25	K ₂ CO ₃	35~65	35~65	100<
充てん量 (mol)	ACOK 0.071	0.061	0.010	0.020	0.071	0.051	0.051	0.071	
	K ₂ CO ₃ 0.203	0.173	0.029	0.058	0.203	0.145	0.145	0.203	
マロン酸カリウム収率 (mol%)	0.036	0.031	0.005	0.011	0.036	0.029	0.024	0.036	
	51.0	50.3	52.7	51.9	51.0	56.1	47.7	51.0	

a) 収率：充てん酢酸カリウム基準

表4 触媒の検討

触媒	添加量(g)	原料充てん量(mol)		マロン酸塩収率 ^{a)}	
		ACOK	K ₂ CO ₃	(mol)	(mol%)
Fe ₂ O ₃	0.38	0.0710	0.2010	0.0357	50.3
Fe	0.38	0.0710	0.2010	0.0380	53.6
Fe:Fe ₂ O ₃	0.38:0.38	0.0704	0.1993	0.0359	51.0
〃	0.78:0.26	0.0693	0.1964	0.0355	51.2
〃	0.25:2.12	0.0665	0.1887	0.0190	28.4
CdO	0.20	0.0506	0.1436	0.0265	52.4
CdI	0.40	0.0400	0.1132	0.0168	42.3
KI	2.0	0.0509	0.1447	0.0265	52.2
—	—	0.0714	0.2025	0.0364	51.0

a) 収率：充てん酢酸カリウム基準，器壁：ステンレス鋼

表5 器壁効果

器壁	触媒	添加量(g)	原料充てん量(mol)			マロン酸塩収率 ^{a)}	
			ACOK	ACONa	K ₂ CO ₃	(mol)	(mol%)
ガラス	Fe	0.5	0.1020	0.1220	0.0724	0.0313	43.3
ガラス	—	—	0.1020	0.1220	0.0724	0.0273	37.7
ステンレス鋼	—	—	0.1020	0.1220	0.0724	0.0315	43.5

a) 収率：充てん炭酸塩基準

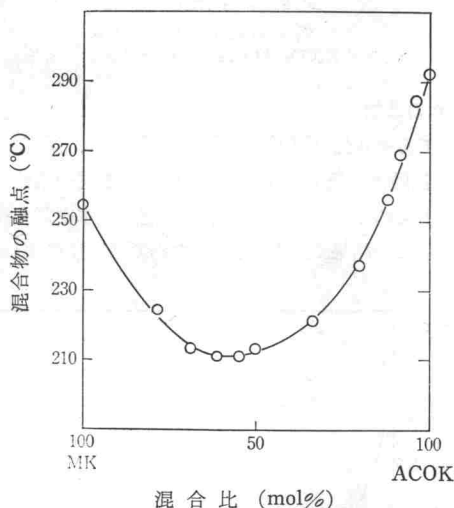


図1 マロン酸カリウムと酢酸カリウム混合物の融点

期では粉末状態であってもマロン酸カリウムが一部生成してくると、それが溶融状態になると推定される。

3.5 酢酸カリウムへの炭酸カリウム，炭酸水素カリウムの溶解度測定

原料としては、酢酸カリウムと過剰の炭酸カリウムとの混合物および酢酸カリウムと過剰の炭酸水素カリウムとの混合物を約100メッシュ程度に粉碎混合し、十分に乾燥したものを用いた。まず酢酸カリウム：炭酸カリウムの場合、内容積約10mlのガラスフィルター（3号）付きガラス容器〔図2(a)〕のA部に充てんして加熱炉中で所定温度に保ち溶解させ、充分にかきまぜたのちにB部を下にしてC部より減圧を行ない、溶液部をフィルターを通してA部よりB部にうつす。冷却後B部中の酢酸カリウム、炭酸カリウムを分離定量を行なった。また酢酸カリウム：炭酸水素カリウムの場合は、炭酸水素カリウムの分解をおさえるために耐圧容器〔図2(b)〕を用い、炭酸ガスの加圧下（約14 kg/cm²）で上同様に所定温度に保ったのち、B部を下にしてC部より炭酸ガスを加圧（約100 kg/cm²）しつつ溶液部をフィルターを通してB部にうつしおのおのの定量を行なった。表6に示すように炭酸カリウムの溶解度は小さいが、炭酸水素カリウムは相当よく溶け

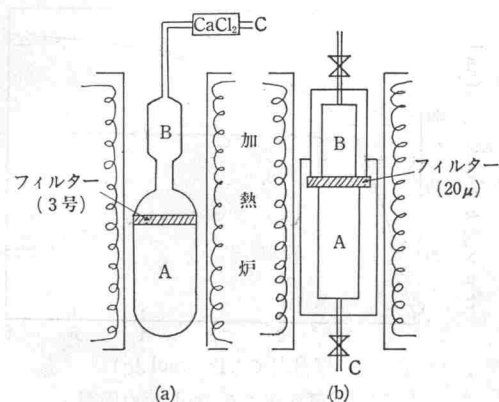


図2 溶解度測定装置

表6 酢酸カリウムへの炭酸カリウム，炭酸水素カリウムの溶解量

測定温度 (°C)	溶液中の組成 (mol)		K ₂ CO ₃ /ACOK (mol比)
	ACOK	K ₂ CO ₃	
310	0.0391	4.73 × 10 ⁻⁴	0.0121
350	0.0312	4.49 × 10 ⁻⁴	0.0144
測定温度 (°C)	溶液中の組成 (mol)		KHCO ₃ /ACOK (mol比)
	ACOK	KHCO ₃	
310	4.77 × 10 ⁻³	5.37 × 10 ⁻³	0.890
310	4.22 × 10 ⁻³	4.04 × 10 ⁻³	0.957

ることがわかる。

4 実験結果

4.1 反応温度

酢酸カリウム過剰 (ACOK/K₂CO₃=3.5 モル比)，および炭酸カリウム過剰 (K₂CO₃/ACOK=2.8 モル比) の原料比において、炭酸ガス圧力 450~500 kg/cm²，2.5時間，鉄：酸化鉄(III)混合触媒の同一条件下で反応温度 220~350°C にわたって検討を行なった結果（図3），いずれの場合でも 250°C 付近が最適反応温度を示し、温度の上昇とともに収率は下がっている。これは 250°C 付近以下の温度では反応速度がおそく、本実験における反応時間 2.5 時間内では平衡に達しえないため収率が低く、一方、250°C 付近以上の温度では温度の上昇とともに平衡定数が低くなるため反応式 (11)，(12) の平衡が左行に有利となるためである。

4.2 原料充てんモル比

反応温度 250°C，炭酸ガス圧力 450 kg/cm²，2.5時間，鉄：酸化

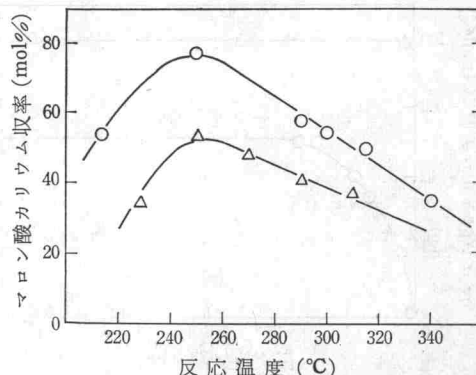


図3 反応温度の影響

—△—：充てんモル比 K₂CO₃/ACOK=2.84，収率：充てん ACOK 基準
—○—：充てんモル比 ACOK/K₂CO₃=3.5，収率：充てん K₂CO₃ 基準

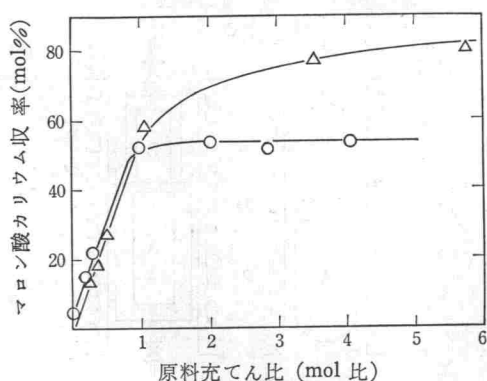


図 4 原料充てん mol 比の影響

250°C, 450 kg/cm², 2.5 hr, Fe:FeO 触媒

—△—: 充てん mol 比 ACOK/K₂CO₃, 収率: 充てん K₂CO₃ 基準
—○—: 充てん mol 比 K₂CO₃/ACOK, 収率: 充てん ACOK 基準

鉄(III)混合触媒存在下で充てんモル比 (K₂CO₃/ACOK) を 0~6 にわたってその影響を検討した結果(図4), 酢酸カリウム基準では酢酸カリウムに対する炭酸カリウムの比が1までは直線に収率が上がるが, 1以上では炭酸カリウムの量に関係なく一定収率を示している。炭酸カリウム基準では, 炭酸カリウムに対する酢酸カリウムの比が5程度で一定値に近づくように見える。

4.3 反応時間

実験操作: オートクレーブ (130 ml) に原料充てん後, 反応所定温度より 30~40°C 高い温度に昇温保持し (蓄圧器より炭酸ガスをオートクレーブに導入するさいに 30~40°C の温度降下がおこり, この回復に約5分を要するので, この温度降下を見積ってあらかじめ反応温度より高く保持する), 蓄圧器より 2~3 分で所定圧力に炭酸ガスを導入し, この時点を実験時間0として所定時間の反応を行なう。反応終了時はただちにオートクレーブに散水したのち水槽にて急冷する (約5分で室温に戻る)。なお反応時間 4, 8, 10 時間の長時間の実験では液体炭酸の所定量をあらかじめオートクレーブに充てんし, 所定反応温度に昇温したのち各時間の反応を行なう。

反応条件: K₂CO₃/ACOK=2.84 (モル比), 反応温度 250°C, 炭酸ガス圧力 400 kg/cm², 無触媒の同一条件下で行なった結果(図5)より, 反応時間約2時間以上では収率はほぼ一定値を示している。なお残存酢酸塩とマロン酸塩について10時間までの物質収率はいずれもほぼ100%を示している。

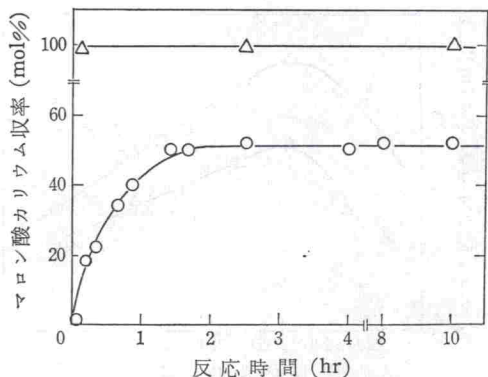


図 5 反応時間の影響

250°C, 400 kg/cm², 無触媒, K₂CO₃/ACOK=2.84 (mol 比)

—△—: 酢酸根基準の物質収率 (mol%)

4.4 炭酸ガス圧力

原料充てんモル比 K₂CO₃/ACOK=2.84, 反応温度 250°C, 2.5 時間, 鉄:酸化鉄(III)混合触媒の同一条件下で炭酸ガス圧力 850 kg/cm² までの範囲でその効果を検討した。その結果(図6)より圧力効果は圧力の上昇とともに漸減する。

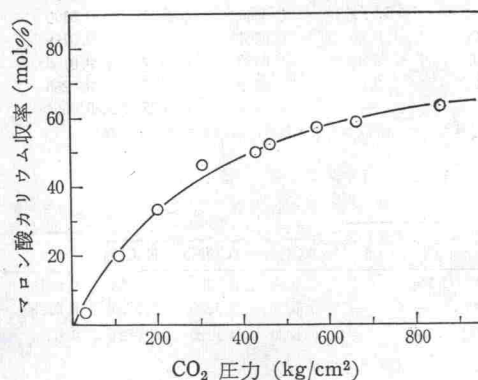


図 6 CO₂ 圧力の影響

250°C, 2.5 hr, Fe:Fe₂O₃ 触媒
K₂CO₃/ACOK=2.84 (mol 比)

4.5 水の添加

原料充てんモル比 K₂CO₃/ACOK=2.1~2.8, 反応温度 250°C, 2.5 時間, 炭酸ガス圧力 550 kg/cm², 無触媒の同一条件下で乾燥した原料とともにオートクレーブ中に所定量の水を加えその影響を検討した。この結果(図7)よりその影響は顕著に表われている。

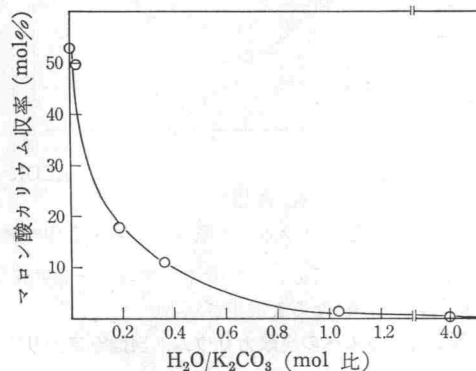
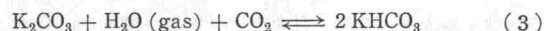
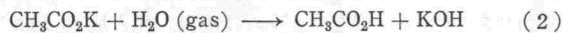


図 7 水添加量の影響

250°C, 550 kg/cm², 2.5 hr, 無触媒

この影響については次の2点が考えられる。すなわち



ここで式(2)を確かめるために, 酢酸カリウムに過熱水蒸気(250°C)を約2時間通し酢酸の生成量をしらべた結果, 原料酢酸カリウムに対してわずかに0.15% (mol%) にすぎなかったことから, 式(2)の反応は起こっていないと考えられる。したがって式(3)の反応で炭酸水素カリウムができて, これが収率に関与していると推察され, 炭酸カリウムに対して水が等モル以上の条件では, ほとんどマロン酸カリウムの生成がみられないという実験結果は, もし式(3)が完全に右行すると仮定すれば, 炭酸カリウムが存在しなくなり, したがって反応がおこり得なくなるという説明ができる。

4.6 炭酸水素カリウムの添加

後述のようにもし本反応に化学平衡があるならば、炭酸水素カリウムの添加は本反応を不利にすると考えられるので、充てんモル比 $K_2CO_3/ACOK=2.1$, $250^\circ C$, 500 kg/cm^2 , 1時間 (または3時間), 無触媒の条件下で炭酸水素カリウムを原料に加えてその影響をしらべ図8に示す結果を得た。明らかに収率が低下している。

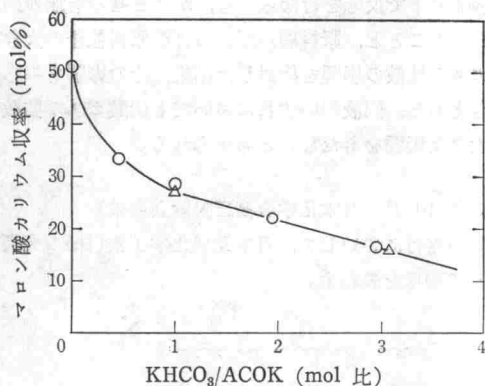


図8 炭酸水素カリウム添加の影響
250°C, 500 kg/cm², 1 hr, —△—: 3.5 hr

4.7 逆反応

本反応の化学平衡の存在を確かめる一つとして逆反応を $250^\circ C$, 500 kg/cm^2 , 2.5時間, 無触媒の条件で行ない (表7), 逆反応がおこっていることが確かめられた。

表7 逆反応

原料充てん量 (mol)		生成系の各組成 (mol)			
MK	KHCO ₃	K ₂ CO ₃	KHCO ₃	MK	ACOK
0.0882	0.0883	0.0239	0.0588	0.0407	0.0436

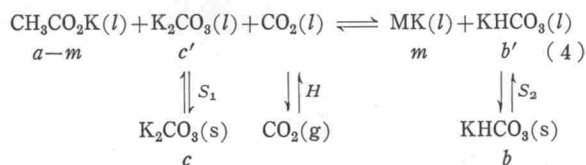
MK: マロン酸カリウム

5 考 察

本反応を原料酢酸カリウムの融点 ($292^\circ C$) 以下で反応を行なうとき, 初期では固相-気相間の反応であるが, マロン酸カリウムが生成してくると図1に示すように, その温度付近で一部溶融状態となる。一方, 酢酸カリウムに対して炭酸カリウム, 炭酸水素カリウムは前述 (表6) のように溶解し得ることから共融溶液中にも溶解すると考えられ, したがってこの反応は結局溶融物中で進行することになる。

一方, マロン酸カリウムの収率はある時間以上では増加しない。これはもし固-気相反応で進むものならありえないことである。炭酸ガス圧力の効果はあるがこれが漸減すること, および炭酸水素カリウムの添加により収率が低下し, また逆反応がおこるといった事実から, この反応は液相可逆である。

そこで式 (1) について次のような平衡の取扱いを行ない, 本反応の平衡定数を求めた。



ここで, a, c', m, b' は溶解している酢酸カリウム, 炭酸カリウム, マロン酸カリウム (MK), 炭酸水素カリウムのモル数を示

し, c, b は固体炭酸カリウム, 炭酸水素カリウムのモル数であり, S_1, S_2 , および H は炭酸カリウム, 炭酸水素カリウムの溶解度 (mol/mol), および炭酸ガスの混合液への溶解のヘンリー定数 $[(\text{kg/cm}^2)^{-1}]$ を示す。

ここで反応系への溶解度は予備実験の結果をそのまま用いると仮定し, 表6より $S_1=0.01, S_2=1$ とする。全モル数 N は $N=(a-m)+NS_1+NHf_{CO_2}+m+b'=a+N(S_1+Hf_{CO_2})+b'$ (5)

ここで S_1, Hf_{CO_2} が非常に小さいので無視し, $b'=b=m$ とすると $N=a+b'=a+m$ (6)

したがって平衡定数 K は

$$K = \frac{(m/N)(b'/N)}{(a-m)/N (NS_1/N) (NHf_{CO_2}/N)} = \frac{(mb'/N)}{(a-m)S_1Hf_{CO_2}} \quad (7)$$

$$KS_1H = K' = \frac{mb'}{N(a-m)f_{CO_2}} = \frac{mb'}{(a+b')(a-m)f_{CO_2}} = \frac{m^2}{(a^2-m^2)f_{CO_2}} \quad (8)$$

ここでマロン酸カリウムの平衡収率を $y=m/a$ (a : 充てん酢酸カリウムモル数) とすると見かけの平衡定数 K' は

$$K' = \frac{y^2}{(1-y^2)f_{CO_2}} \quad (9)$$

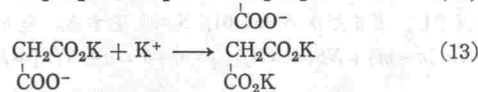
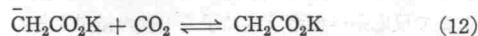
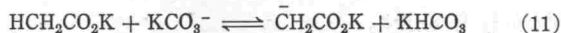
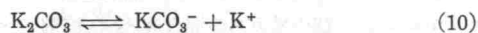
と表わすことができる。ここで f_{CO_2} は炭酸ガスのフィガシティ (kg/cm^2) を示す。

式 (9) を用い炭酸ガス, 原料充てんモル比, 炭酸水素カリウム添加の検討, および逆反応等について $250^\circ C$ における見かけの平衡定数 K' を求めてその値を表8に示した。この程度の一致はこの実験精度からみて一応よいと考えられるであろう。ここで炭酸水素カリウム添加において, K' の値が他に比較して低く出ているが, これは式 (4) における溶解度 S_2 の変化が考慮されていないことによると推定している。

表8 平衡定数 (K') $250^\circ C$

CO ₂ 圧力の影響 (2.5 hr)						
f_{CO_2}	a	m	y	y^2	$1-y^2$	$K' \times 10^4$
19.2	0.0603	0.0022	0.037	0.0014	0.999	7.21
180		0.0121	0.336	0.1156	0.885	7.26
265		0.0283	0.470	0.221	0.779	10.80
360		0.0293	0.487	0.237	0.763	8.63
490		0.0345	0.572	0.327	0.673	9.93
555		0.0352	0.580	0.336	0.664	9.13
670		0.0382	0.632	0.400	0.600	9.94
原料充てんモル比の影響 (2.5 hr)						
$\frac{K_2CO_3}{ACOK}$	a	m	y	y^2	$1-y^2$	f_{CO_2} $K' \times 10^4$
0.970	0.1478	0.8833	0.562	0.318	0.682	393 11.87
2.005	0.0914	0.0494	0.540	0.292	0.708	385 10.70
2.840	0.0704	0.0359	0.510	0.260	0.740	385 9.14
4.050	0.0526	0.0284	0.540	0.292	0.708	393 10.50
KHCO ₃ 添加の影響 (1 hr, Δ : 3.5 hr)						
$\frac{KHCO_3}{ACOK}$	a	m	b'	$a+b'$	$a-m$	f_{CO_2} $K' \times 10^4$
0.490	0.0453	0.0151	0.0373	0.0826	0.0302	420 5.37
Δ 0.982	0.0510	0.0133	0.0632	0.1142	0.0377	425 4.67
1.960	0.0425	0.0096	0.0521	0.0946	0.0329	425 3.78
Δ 3.075	0.0357	0.0056	0.0413	0.0770	0.0301	425 2.30
KHCO ₃ /ACOK < 1 では $b' \leq a+m$						
逆反応 (2.5 hr)						
a	m	b'	$a+b'$	$a-m$	f_{CO_2}	$K' \times 10^4$
0	0.0407	0.0588	0.1431	0.0436	450	8.52
$(a+b')=(a-m)+m+b'$						
a, m, b', y : mol, f_{CO_2} : kg/cm^2 , K' : $(\text{kg/cm}^2)^{-1}$						

なお、本反応は次式のように進んでいると考えられる。すなわち、



ただし、この反応は液相可逆であり(4)式において反応系への炭酸カリウム、炭酸ガスおよび炭酸水素カリウムの溶解平衡または式(10)、(11)の解離平衡および式(13)の反応は式(12)に比べておそらくすみやかに起こり、式(12)の炭酸ガスの付加段階が律速段であると推察される。

本反応は原料融点以下の温度においても、マロン酸カリウムの生成に伴い溶液反応に移るため、化学平衡が表われ最適反応温度

250°C 付近においてマロン酸カリウムの収率は 50~60% にとどまってしまう。またこの反応初期は粉末状でかきまぜは円滑に行なわれるが、マロン酸カリウムが生成し共融を始めると炭酸カリウムが過剰にある系では半融状となり、普通のかきまぜ装置ではかきまぜが困難となる。しかし、約 220°C の共融点を有する酢酸カリウム：酢酸ナトリウムの 1:1 混合塩を用い終始溶液反応としてかきまぜ下で反応を行なっても、かきまぜの有無の効果は変わらなかったことと、原料層の厚さおよび原料粒子の大きさによる炭酸ガスの拡散の影響を検討した結果、その影響もみられないことを考えると、固液相いづれにおいても炭酸ガスの拡散が特に反応に大きな影響をもたないと考えられる。

(1966 年 10 月、日本化学会高圧討論会発表)

本研究の遂行にさいして、日本瓦斯化学工業(株)の御援助を得た。記して謝意を表わす。

KUBO-H 67-0963

"Solid-Liquid Phase Equilibrium
of Organic Solvents Under
High Pressure"

by H. Kubota, K. Ueda and T. Makita

JAN 23 1969

From Preprint of
the Ninth Symposium on
High Pressure, P.119-121.
Sponsored by Chemical Society of Japan
Nagoya: Oct. 5, 1967

高圧下における有機溶媒の固一液相平衡

神戸大工 ○久保田博信, 上田清勝, 蒔田 董

1 諸君。高圧下での有機溶媒の固液相平衡については現在までに Bridgman を始めとして多数の研究者によって種々報告されている。我々がこゝに選んだベンゼン、シクロヘキサンについても同様であり、Bridgman や Peffet⁽¹⁹²⁷⁾ 等によって報告がなされている。報告されている値は概して比較的良好な一致を示すが圧力が高くなるにつれてその相違は大きくなって行っている。この相違は明らかに試料温度の変動、ならびに圧力測定の不正確さに起因するものであると考えられるので我々はこの点に十分留意して測定を行なった。

測定装置ならびに測定方法。測定装置の概要を図1に示す。Aは±0.01°Cに制御された恒温槽で、その中に浸された容器B内に測定試料は封入されており水銀を圧力中間媒体とすることによって油による汚染を防ぐと共に圧力の伝達を円滑にならしめている。測定にあたっては試料温度が十分平衡に達した後圧力天秤CとバルブDで分離して、最高圧力2,000 Kg/Cm²の手動ポンプEを用いて直接加圧した。一般に液体は連続的な加圧によってその凝固点の圧力に達しても直ちに凝固せず、通常はその凝固圧力よりも相当高い加圧によって初めて凝固を開始する。本測定においてはその凝固圧力よりも低い圧力のもとに試料を約一時間放置することによってその凝固圧力の10%程度の増圧によって試料が凝固始めることを見出した。増圧の操作を繰返して試料が半分以上凝固して系の圧力が平衡に達した後、バルブDを用いて圧力天秤と試料容器とを連絡した。固液両相が共存する限り系の圧力は一定値を示す筈であるから圧力天秤の分銅を増減することによって釣合うことを求めてこれをその温度での固液相平衡圧力とした。使用した圧力天秤は American

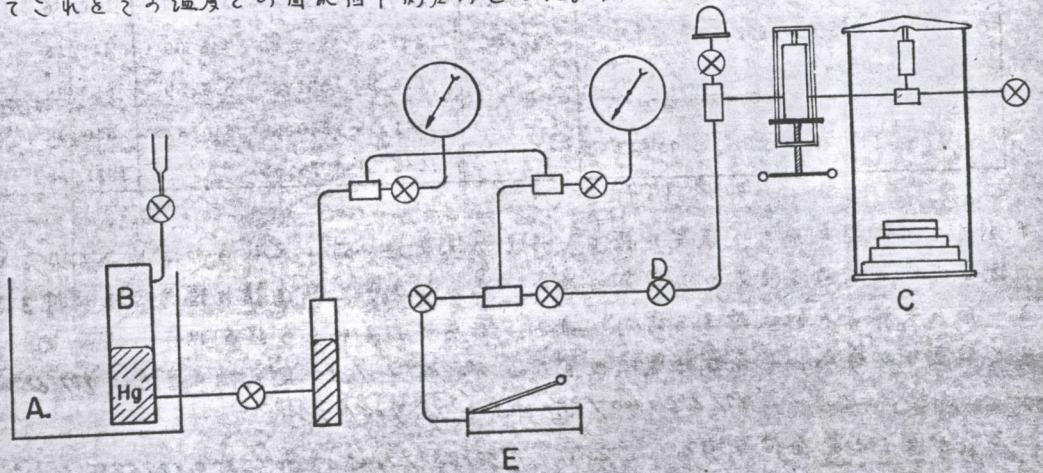


図1 測定装置概要図

Instrument Co., Inc., 製のものを最高圧力は 8000 Psi まで測定可能であり可変最小分銅は 1/2 Psi である。諸元の値を表 1 に示す。使用した試薬は Merck 社製のスペクトルグレードのものを分別結晶して用いた。なお測定場所に於ける重力の加速度は 977.685 cm/sec^2 であった。

表 1. AMINCO 圧力天秤の諸元表。

Data	Piston	Cylinder
Material	Tungsten Carbide	Tool Steel
Temp. Coefficient of Line Expansion	$2.52 \times 10^{-6} \text{ in/in/}^\circ\text{F}$	$6.2 \times 10^{-6} \text{ in/in/}^\circ\text{F}$
Poisson's Ratio	.211	.3
Piston Dia (at 20°C)	0.47560833 cm	
Piston Area (at 20°C)	0.17765964 cm ²	

3. 結果及び考察。測定温度範囲 10°C ~ 60°C での各温度に於けるベンゼンならびにマイクロヘキサンの固液相平衡圧力を表 2 に示す。

表 2. ベンゼンならびにマイクロヘキサンの凝固圧。

Temp. °C	Freezing pressure of benzene (atm)			mean value	Freezing pressure of cyclohexane (atm)			mean value
10	161.36	160.61	160.41	160.80	76.04	75.84		75.94
15	333.21	333.14	333.41	333.26	165.09	164.76	165.84	165.23
20	527.15	526.46	525.92	526.51	263.52	263.87	263.06	263.49
25	699.95	700.01		700.02	350.54	350.07	351.09	350.56
30	892.40	892.19		892.30	448.84	448.50	448.09	448.48
40					651.96	652.57	651.69	652.08
50					841.55	840.53	840.87	840.98
60					1035.21	1035.55		1035.38

本測定での凝固圧力の決定に際してはその測定値に対して次の如き補正がなされた。

- 測定場所に於ける重力の加速度の補正、
- ピストンと断面積の温度変化に対する補正、
- 圧力天秤の分銅に対する浮力の補正、である。これらの値を以下に述べる。

1. 重力の補正。分銅作製の重力: 980.665 cm/sec^2 , 測定地の重力: 977.685 cm/sec^2
 $977.685 \times 100 / 980.665 = 99.9001\%$

2. ピストンと断面積の補正。20°C: 0.17765893 cm^2 , 30°C: 0.17767513 cm^2
 ピストンと断面積の 30°C での増加率 = 0.0091%, 圧力減少 = 1.67 Psi.

3 浮力の補正 全重量(20000 psi)を乗せた場合の浮力による重量の減少率=0.015%
 圧力の減少=3.0 psi

重力の補正はあらかじめ各分銅について補正をほどこしておけば問題はない。ポストンの断面積ならびに浮力の補正は全分銅を使用した場合(20000 psi)に於いても高々4.76 psiである。今ベンゼン、シクロヘキサンの dp/dT を考えるとベンゼンに対しては $527 \text{ psi}/^\circ\text{C}$ 、シクロヘキサンに対しては $265 \text{ psi}/^\circ\text{C}$ であり本測定 of 温度精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ であるから浮力ならびにポストンの温度変化による圧力の補正はベンゼンに対しては全然考慮する必要がなくシクロヘキサンに対しても実験誤差内にあると考へてよい。以上の如くに平衡状態における圧力天秤の指示は実験誤差内で正確にその温度における凝固圧力を表わしていると考へられる。測定結果を各種の文献値と共に関図に示す。本測定の結果は Duffet⁵⁾、藤田⁷⁾等の値と非常によく一致している。

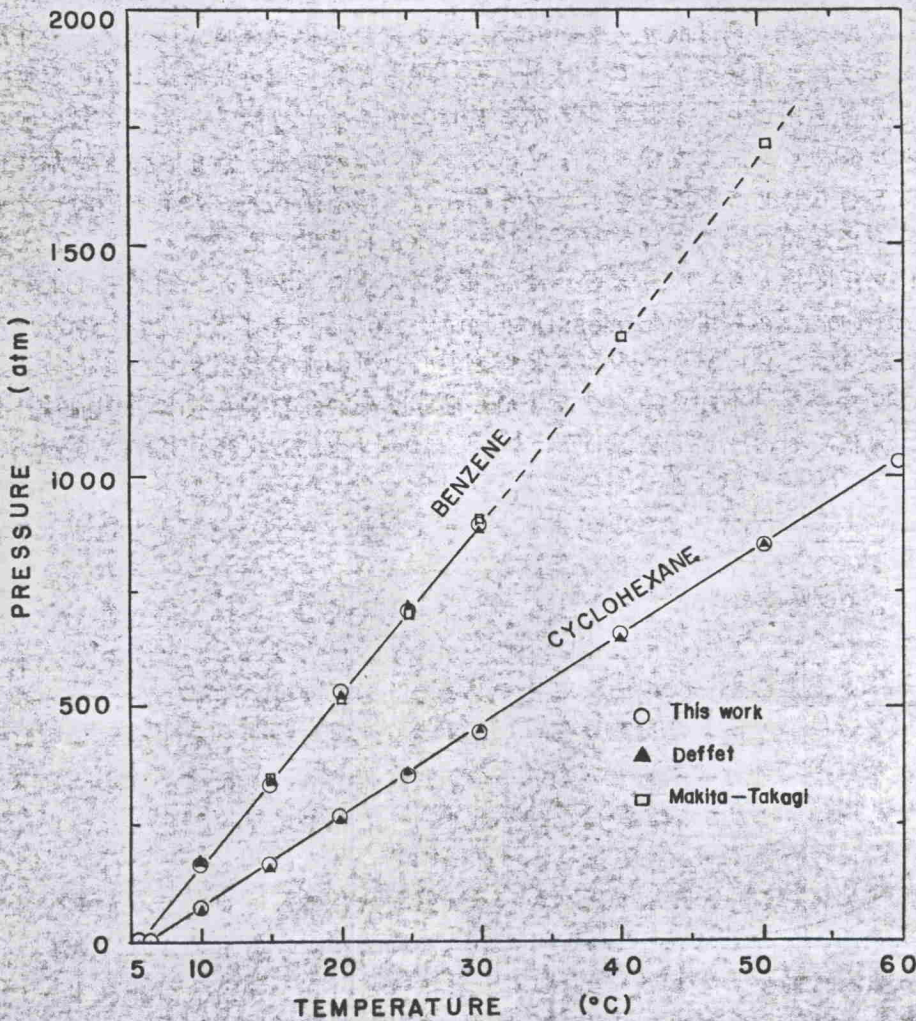


図2. 固液平衡
 圧力

1) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 28 415, 419 (1942)
 2) G. A. Hulett, Z. Phys. Chem., 22 667 (1899)
 3) G. Tammann, "Kristallisieren und Schmelzen" Leipzig (1903)
 4) E. A. Block, Z. Phys. Chem., 82 403 (1913)
 5) d. Duffet, Bull. Soc. Chim. Belgique, 42(2), 41 (1935)
 6) J. Onogi, K. Shimizu and A. Onodera, Rev. Phys. Chem. Japan, 35(1) 17 (1965)
 7) 藤田, 高木利治, 第八回高压討論会論文集 66頁 (1966)

Kudo, K.

67-0777

67-0964

S.M.

Reprinted from Journal of
Japan Petroleum Institute

Kudo,

ふっ化水素—ふっ化ほう素反応媒体による
フェノールと高圧-酸化炭素との反応

工藤 清, 杉田信之, 寺西 博, 竹崎嘉真

「石油学会誌」第11巻 第9号 別刷