

水可視化ガラス器具の製作と改良

○安井賢太郎, 金丸慎太郎, 井料良輔, 正入木未来
宮崎大学 工学部 教育研究支援技術センター

本学部における学生実験において『カルボン酸とアルコールの脱水縮合反応によるエステル合成』が行われている。この実験では、安息香酸誘導体及びアルコールをフラスコ内で反応させ、水分トラップ（モレキュラーシーブス 3A）を用いて反応時に生成する水分子を分離させることで反応効率を高めるものである。しかしながら、この実験方法では水の分離を目視にて確認することはできない。

そこで著者らは、水の分離を確認することが可能な水可視化ガラス器具を製作した。本報告では、水可視化ガラス器具の製作過程と検証実験の結果について報告する。

1. エステル合成実験

エステルとは、酢酸や安息香酸などのカルボン酸を含む有機酸とアルコールまたはフェノールとが脱水縮合した化合物のことを指す。

図1及び図2は本学生実験に用いる合成装置及び蒸留装置を、図3は学生実験におけるエステル化反応を示す。エステル化反応では、原料として安息香酸誘導体（無置換体、*o*-メチル置換体、*p*-メチル置換体のいずれか）及び溶媒を兼ねた過剰のアルコール（エタノール、1-プロパノール、イソブチルアルコールのいずれか）を用いる。

実験手順は、まず合成装置において安息香酸誘導体とアルコールを入れたフラスコ内に少量の濃硫酸を触媒として加え加熱させることで反応を開始する。次に反応後のフラスコ内容物を蒸留装置にて加熱し、過剰溶媒を留去しフラスコ内にエステル生成物を得るものである。学生には実験開始時に上述した原料のいずれかを使用していることを説明しており、蒸留時の蒸気温度（≒沸点）を計測することでアルコールを推定し、最終生成物の核磁気共鳴（NMR）スペクトルを解析することで安息香酸誘導体及びアルコールを確定することを目的としている。

ここで本実験におけるエステル化反応は可逆反応であるため、反応時に生成する水を反応系から除去することでエステル生成物の収率を向上させている。具体的には、図1のように水分トラップをフラスコとジムロート冷却器の間に設けることで、フラスコ内で加熱されたアルコールと水の蒸気が冷却器で凝縮されてフラスコに還流する際に水分子だけが水分トラップで分離される。しかしながら、この実験方法では生成した水が分離される様子を視覚的に確認することはできない。

以上のことから、合成実験に対する理解を深めてもらうことを目的に、水の分離を視覚的に確認することが可能なガラス器具を製作し、その検証実験を行った。

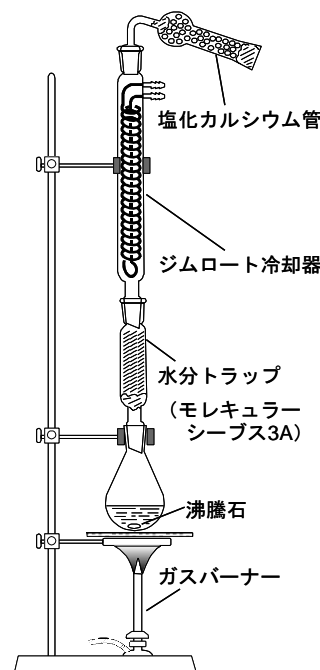


図1 従来型合成装置

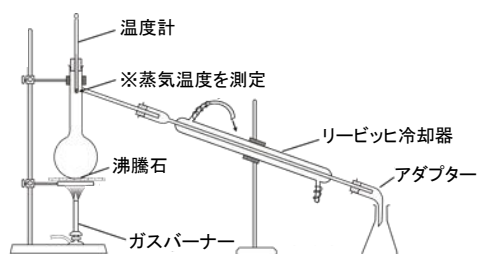


図2 蒸留装置

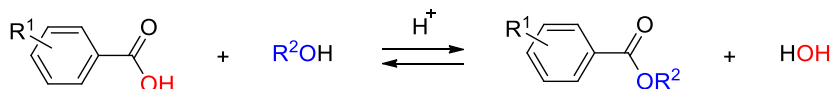


図3 エステル化反応スキーム

2. 水可視化ガラス器具の製作と検証実験

表1及び表2は水可視化ガラス器具の製作過程と検証実験の結果をまとめたものである。水可視化ガラス器具の製作にあたり、次の項目を目標とした。

- ①合成実験において水とアルコールの相分離を確認できること。
- ②合成反応終了後にそのまま蒸留操作ができること。
- ③蒸留中の蒸気温度を測定できること（温度計ホルダ用のテーパージョイント取り付け）。

表内の概略図をもとに器具を製作、合成実験において水とアルコールの分離状況を確認し、その実験結果をもとに改良を重ねた。ここで、概略図に描かれた蒸気、凝縮液及びアルコールの流れは、設計時に想定した理想的な流れであり、実験結果が“×”の場合はこの通りではなかった。また、検証実験は原料に安息香酸と1-プロパノールを使用した。

表2(7)に完成した水可視化ガラス器具を示す。この器具の構造に至るまでの製作を通して、蒸気が勢いよく通過する管内に冷却部を設けない構造にしたことが、水とアルコールの相分離を成功させたポイントとなった。また、器具の洗浄しやすさや取り扱い時の破損リスクを考慮すると、完成した器具のような単純な構造が望ましいものと考えられる。

3. 水可視化ガラス器具を用いた合成実験の改良

図4は水可視化ガラス器具を用いた改良型合成装置を示し、図5は視覚的に捉えた水の分離状況を示す。改良された本装置では、まずフラスコを加熱することで発生した蒸気がジムロート冷却器内で冷却され、凝縮液は水可視化ガラス器具の細長い液溜め部に滴下される。そこでは比重差により水が沈降分離することで下部に水が溜まる。一方上部にはアルコールが増えると溢れてフラスコ内に還流される。すなわちこの水可視化ガラス器具は、生成した水を反応系から分離すると共にその分離される様子を視覚的に確認することを可能にした。加えて、反応終了後に液溜め部のコックを開放することでそのまま蒸留作業ができるため、従来のような蒸留装置の組み立てが不要となり実験時間の短縮にも繋がった。実験結果より本装置を用いたエステル生成物の収率は90%であり、従来型合成装置を用いた際の収率と同等であった。

図6は改良型合成装置を用いた学生向け演示実験の状況を示す。従来の実験では「水が本当に生成しているのか?」といった質問を受けることがあったが、本装置を用いた実験では「水の生成と分離の様子が分かりやすい」といった感想が得られ、合成実験に対する学生の理解が深まったものと考えられる。

現在、水可視化ガラス器具を用いた合成実験に切り替えるために分離性の良いアルコール選定などの準備を進めている。

謝辞

大阪府立大学工学域生産技術センターの渡辺一功氏に水可視化ガラス器具製作の技術指導を賜りました。また、宮崎大学工学教育研究部の菅本和寛准教授に検証実験のアドバイスを賜りました。ここに記してお礼申し上げます。

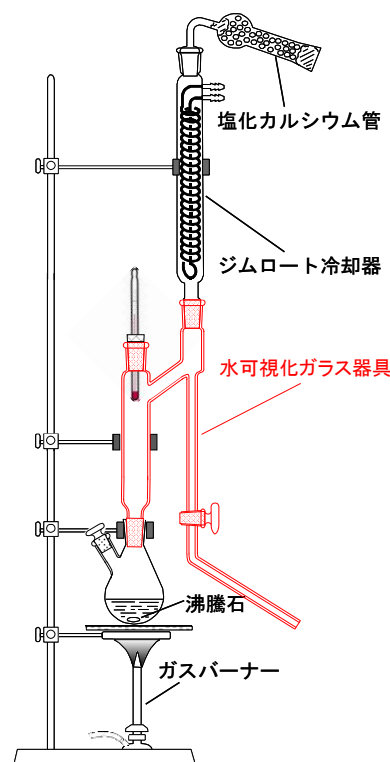


図4 改良型合成装置



図5 水の分離状況

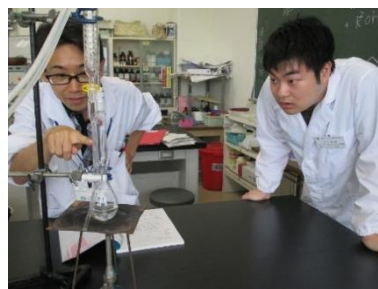


図6 改良型合成装置による実験

表1 水可視化ガラス器具の製作過程と検証実験の結果（その1）

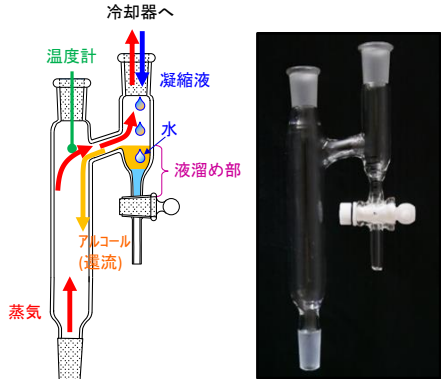
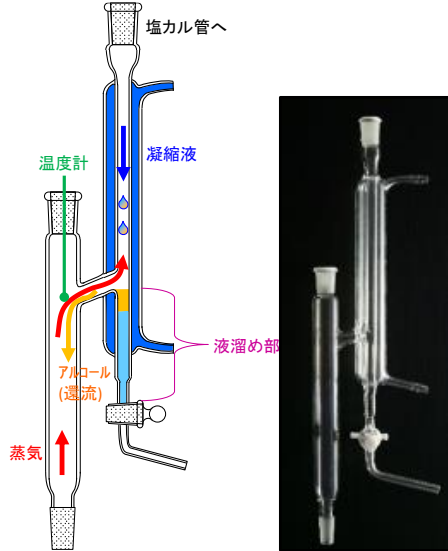
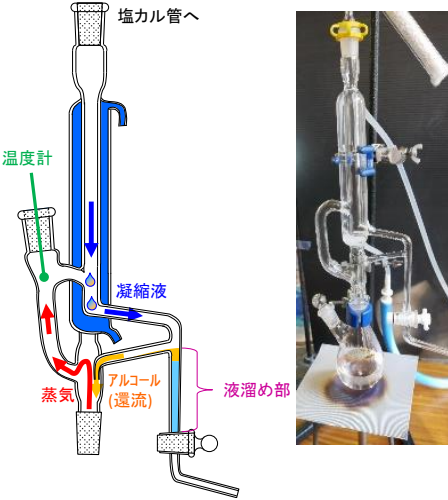
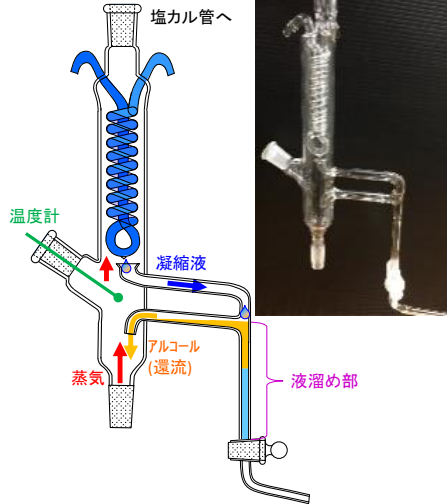
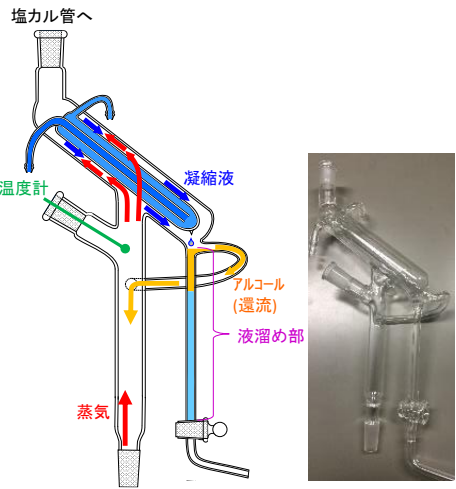
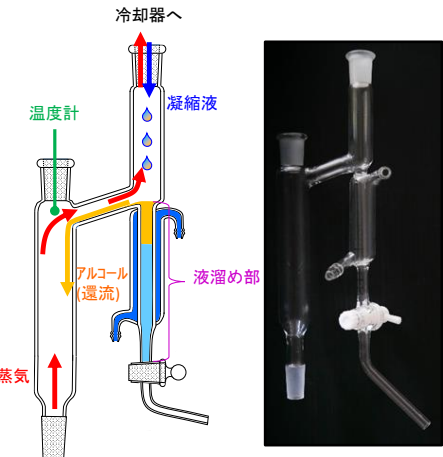
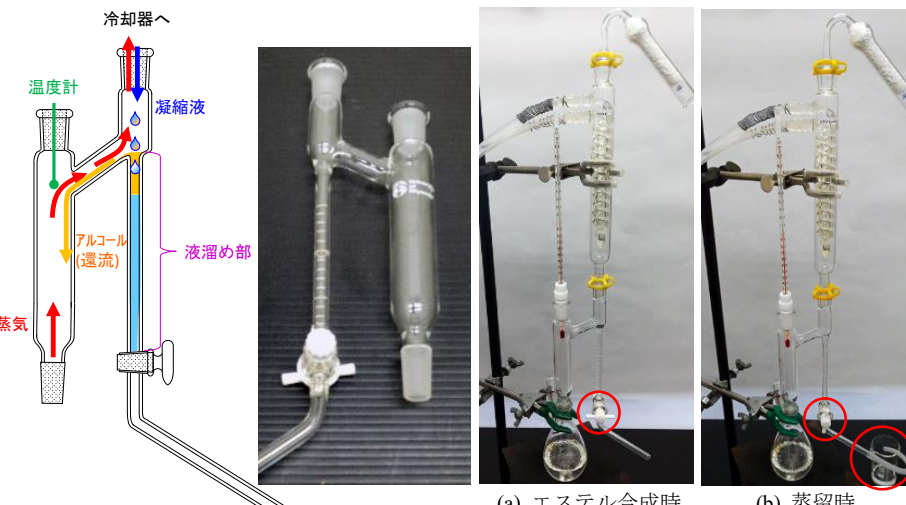
1. プロトタイプ	2. 冷却器一体型(1)	3. 冷却器一体型(2)	4. 冷却器一体型(3)
			
<p>製作： ディーンスターク管の構造にヒントを得て製作した。</p> <p>実験結果：○ 凝縮液が水とアルコールに分離</p> <p>改良案： ・コック出口が反応器（フラスコ）に近い蒸留操作が困難 ⇨コック出口の管を曲げる。 ・液溜め部が蒸気に近く高温になる。 ・液溜め部を冷却すると分離性が向上するのでは？ ⇨液溜め部を冷却するのであれば、冷却器一体型にしては。</p>	<p>製作： ・ウォータージャケットを設けた。 ・液溜め部を細長くしてコック出口の管を曲げた。</p> <p>実験結果：× ・凝縮液がエマルジョン化 ・ジムロート冷却器による冷却と異なり凝縮液滴が微小であったため分離しにくい？ ・一部の蒸気は冷却管に移動する際に冷却されフラスコに戻る。</p> <p>改良案： ・蒸気が冷却直後にフラスコに戻らないよう傾斜をつける。</p>	<p>製作： ・蒸気の冷却部入口に傾斜をつけた。 ・還流用の管を設けた。</p> <p>実験結果：× ・凝縮液がエマルジョン化 ・蒸気の全てが冷却部に回らず、一部の蒸気が還流用の管から逆流 ⇨蒸気が液溜め部の壁面で凝縮</p> <p>改良案： ・凝縮液を集めて大きな液滴にして相分離を促しては？ ⇨蛇管冷却部及び凝縮液受けを設ける。 ⇨還流用管の傾きを逆（逆流防止）</p>	<p>製作： ・蛇管冷却部及び凝集液受けを設け、還流用管の傾きを逆にした。</p> <p>実験結果：× ・凝縮液がエマルジョン化 ・凝縮液受けを蒸気が加熱した？ ⇨凝縮液が再加熱されたことで相分離しなかったのか？</p> <p>改良案： ・蒸気が直接当たらない位置で凝縮液を溜める。</p>

表2 水可視化ガラス器具の製作過程と検証実験の結果 (その2)

5. 冷却器一体型(4)	6. 液溜め部冷却型	7. 水可視化ガラス器具(完成品)
		 <p>(a) エステル合成時 (b) 蒸留時 水可視化ガラス器具を用いた実験状況</p>
<p>製作：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・2重管冷却部を設けた。 ・凝縮液再加熱を防ぐため液溜め部を細長くした。 <p>実験結果：×</p> <ul style="list-style-type: none"> ・凝縮液がエマルジョン化 ・器具全体に蒸気が回ったため冷却が不十分であったか？ <p>改良案：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・蒸気が勢いよく通過する管内に冷却部を設けない。 ・「1. プロトタイプ」の構造に戻し、液溜め部にウォータージャケットを設ける。 	<p>製作：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・「1. プロトタイプ」の構造を基に液溜め部を細長くして、ウォータージャケットを設けた。 <p>実験Ⅰ結果：× (液溜め部冷却時)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・凝縮液がエマルジョン化 ※チラーを用いて最適冷却温度を検討したが失敗 <p>実験Ⅱ結果：○ (液溜め部空冷時)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・凝縮液が水とアルコールに分離 <p>改良案：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・液溜め部にウォータージャケットは不要 	<p>製作：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・「1. プロトタイプ」の構造を基に液溜め部を細長くした。 ⇨主管はφ25 mm、側管はφ19 mm、枝管φ13 mmで接続(中肉管A) ⇨液溜め部はφ8 mmであり、テフロンコック出口で管を曲げた。 ⇨ジョイント部はすべてTS15/25テーパジョイントを設けた。 ⇨器具の大きさは高さ約300 mm×幅約120 mmである。 <p>実験結果：○</p> <ul style="list-style-type: none"> ・凝縮液が水とアルコールに分離 ・合成反応終了後にそのまま蒸留操作が可能 ・蒸留中の蒸気温度測定が可能 <p>目標達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ・器具に付けた0.1 mLごとの目盛(シルバーステン)により、生成した水の量が分かる。⇨理論値との比較により反応の進捗状況が分かる。 ・エステル生成物の収率は90%であり、従来型合成装置を用いた際の収率と同等