

# マイクロ波照射不均一温度場下でのエステル化反応率に及ぼす 照射強度の影響

中村太保\*・久米博貴\*\*・高橋 晋\*\*\*・柴田幸司\*\*\*\*・小林正樹\*\*\*

## Effect of Microwave Intensity on Conversion of Esterification Under Nonuniform Temperature Field.

Takayasu NAKAMURA\*, Hiroki KUME\*\*, Susumu TAKAHASHI\*\*\*, Koji SHIBATA\*\*\*\*  
and Masaki KOBAYASHI\*\*\*

### Abstract

In this study, experimental investigation was carried out to obtain the information on optimizing an operative condition for microwave irradiated chemical reaction process. Esterification of ethanol and heptanoic acid was adopted as model reaction, and the effect of microwave intensity on the conversion to ethylheptanoate was investigated. As a result, the conversion and effective reaction rate constant had a maximum, and we explained those from a viewpoint of transport phenomena.

**Keywords** : Microwave, Reaction rate, Esterification, Convection, nonuniform temperature field

### 1. 緒言

最近、化学反応プロセスの加熱源としてマイクロ波を利用した研究が数多く行われている。

マイクロ波加熱の特徴としては、均一加熱が可能である、急速加熱が可能である、反応速度が増大する、生成物選択性が向上する、エネルギー効率が高い、加熱制御が容易であること等が挙げられており、これらを生かせば新規材料

の創製のみならず、プロセスの小型化や省エネルギー化による環境負荷の低減が期待できる。

しかし、実験室スケールで報告されている均一加熱のメリットも、被加熱対象が一定サイズ以上の条件ではマイクロ波の減衰があるため実現は容易でなく、それに起因する温度場の不均一性は化学反応プロセスの効率を左右する上で制御すべき重要な要素となる。

本研究では、マイクロ波の浸透深さ以上のサイズを有する液相系有機エステル化の反応系に関して、マイクロ波の照射強度が反応率に及ぼす影響を実験的に検討した。

### 2. 実験方法

モデル反応として、(1)式で表されるエタノー

平成 21 年 12 月 14 日受理

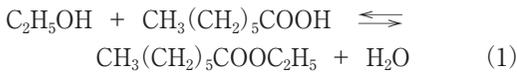
\* 大学院工学研究科機械・生物化学工学専攻博士課程前期・2年

\*\* (株)ヒラカワガイダム

\*\*\* バイオ環境工学科・准教授

\*\*\*\* 電子知能システム学科・講師

ルとヘプタン酸を原料としてヘプタン酸エチルと水が生成する液相系有機エステル化反応を対象とした。この反応は可逆反応であり、平衡状態においても反応系、生成系の物質が相当量存在する。



試料は、エタノールとヘプタン酸を物質量比で1:1に混合し、酸触媒として濃硫酸を一定量加えたものをマイクロ波吸収が小さい石英製のガラスセル（奥行き50mm×幅10mm×高さ45mm）に保持した。

マイクロ波が反応試料に対して一方向からのみ照射される単純化された系を実現するため、図1に示すようなマイクロ波遮へい装置を作製した。この装置は、反応試料の入った石英セルを断熱材であるテフロンシートで覆い、その周囲をアルミ板で囲んでマイクロ波を遮へいするものである。開口部はマイクロ波の半波長である6.12cm以上の寸法を有しており、その進入を妨げないものとなっている。また、開口部から反応試料を含む石英セルまでは、同じくマイクロ波の半波長である6.12cm以上の距離を有しており、反応試料に対して開口部からのマイクロ波の一方向照射が実現する設計となっている。

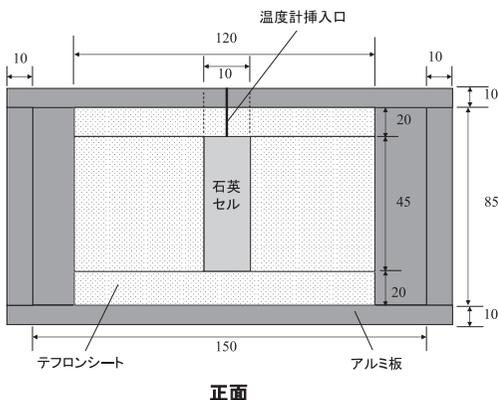


図1 マイクロ波遮へい容器（その1）

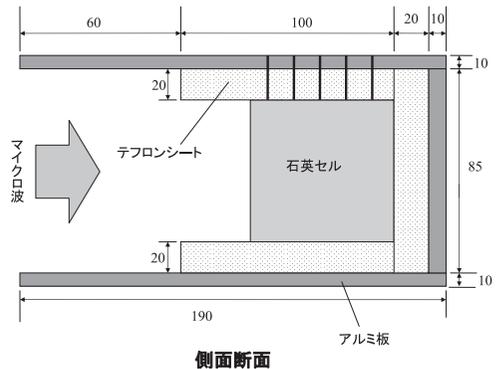


図1 マイクロ波遮へい容器（その2）

る。また、上面に開けた5つの温度計挿入口から光ファイバー温度計を差し込むことにより試料温度を測定した。

反応は、試料を含む石英セルをマイクロ波遮へい容器に保持し、遮へい容器ごと図2に示すマイクロ波照射反応装置に設置して、一定強度のマイクロ波を所定の時間照射した。図2の装置は電子レンジのような構造をしており、上面に温度計等を挿入するための開口部が備え付けられているが、外部へのマイクロ波の漏洩はない設計となっている。照射後の試料は直ちに0℃に冷却して反応を停止させ、エーテル抽出でヘプタン酸エチルを単離することでその重量を求め、反応率を算出した。



図2 マイクロ波照射反応装置

### 3. 結果と考察

マイクロ波照射によるエネルギー供給量を統一するため、各照射強度における照射時間は次のようにした。これより、総エネルギーはすべての条件において180kJとなる。ただし、本実験では反応試料を遮へい容器で覆っているため、実際に試料に照射されるエネルギーはこれに満たないものとなる。また、いずれの条件においても照射中に試料は沸騰しないことを確認している。

- 条件1 : 100W、1800s
- 条件2 : 200W、900s
- 条件3 : 300W、600s

図3は、各照射強度における試料温度の経時変化を示したものである。これより、今回の条件においては照射強度が大きいほど試料も高温に加熱されていることがわかる。

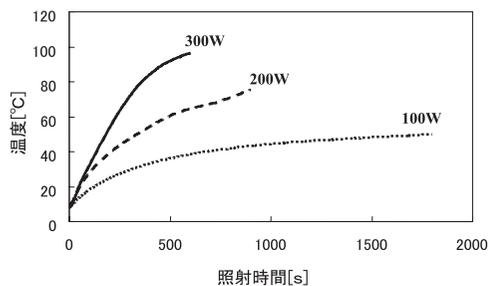


図3 マイクロ波照射強度と試料温度の経時変化

図4に、マイクロ波照射強度と反応率の関係を示す。ここで、反応率は次式により算出した。

$$\text{反応率} = \frac{\text{生成したヘプタン酸エチルの物質質量}}{\text{原料としたヘプタン酸の物質質量}} \quad (2)$$

図4中の白い四角は各回の実験結果、黒丸は各照射強度毎の平均値である。これより、反応率はマイクロ波照射強度に対して極大を有してい

ることがわかる。この理由について以下のように検討を行った。

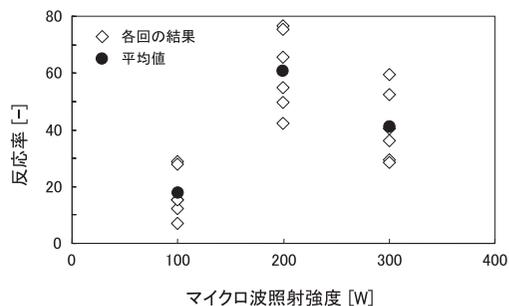


図4 マイクロ波照射強度とエステル化反応率の関係

(1) 式における逆反応および反応による体積変化を無視し、濃硫酸によりプロトン化したヘプタン酸の濃度は一定であると仮定すれば、ヘプタン酸エチルの反応速度(生成速度)  $r$  は次で表される。

$$r = k' C_H C_E = k C_E \quad (3)$$

ここで、 $C_E$ 、 $C_H$  はそれぞれエタノール濃度、プロトン化したヘプタン酸濃度であり、 $k'$ 、 $k$  は反応速度定数である。時間を  $t$ 、エタノールの初期濃度を  $C_{E,0}$ 、エタノールの反応率(定義は(2)式に準ずる)を  $X$  とすれば、

$$r = k C_{E,0} (1 - X) \quad (4)$$

$$\therefore -dC_E / dt = k C_{E,0} (1 - X) \quad (5)$$

これより、見かけの反応速度定数  $k$  として次が得られる。ここで、見かけの速度定数という意味は、今回の反応が試料の温度変化を伴っているためである。この  $k$  は反応率だけでなく、照射時間をも考慮した指標である。

$$k = -[\log_e (1 - X)] / t \quad (6)$$

(6) 式により求めた  $k$  を表1に示す。これより、ここでの比較においても照射強度が200W

表1 各マイクロ波照射強度における見かけの反応速度定数

| マイクロ波照射強度 [W] | 見かけの反応速度定数 $k$ [ $s^{-1}$ ] |
|---------------|-----------------------------|
| 100           | $1.90 \times 10^{-4}$       |
| 200           | $1.04 \times 10^{-3}$       |
| 300           | $8.79 \times 10^{-4}$       |

の条件で反応速度定数が最大となっていることがわかる。一般に反応速度定数は温度の上昇とともに増大するが、300Wの条件で減少した理由については次のように考えられる。試料中におけるマイクロ波波長の変化を無視すれば、マイクロ波遮へい容器内では図5に示すように、アルミ板を端点とするマイクロ波の定在波が生成していると考えられ、マイクロ波定在波の振幅の大きい位置は加熱速度が速く、振幅の小さい位置はその逆になると思われる。図5の照射時間と各位置での温度の経時変化を示した結果は、この予想に合致している。つまり、照射強度300Wの条件ではマイクロ波電界強度の差が大きいことに起因して温度勾配が大きくなり、その結果比較的強い対流が生じると考えられる。すると電界強度の小さい領域の低温溶液が電界強度の大きい領域に流入してくることに

なる。エタノールのマイクロ波吸収は30℃～50℃で大きく、それ以下およびそれ以上の温度範囲では低下することが報告されているが<sup>1)</sup>、もし本実験試料についても同様な傾向があるならば、流入した低温溶液は加熱されにくいために加熱効率が低下する。その結果、300Wでは見かけの反応速度定数が減少した可能性がある。

#### 4. 結言

本研究では、マイクロ波を加熱源とした化学反応プロセスの設計、操作条件を最適化するための知見を得ることを目的とし、被加熱物質の温度が不均一となる場合対象としてマイクロ波照射強度が液相系有機エステル化の反応率に及ぼす影響について検討を行った。その結果、エステル化反応率はマイクロ波照射強度に対して極大を有し、その理由について反応速度定数と試料内熱流動の観点から定性的な説明を試みた。より詳細な検討のためには、マイクロ波電界強度の精緻な評価、反応系内熱流動の数値解析およびそれに要する物性値測定などが望まれる。

#### 5. 参考文献

- 1) C. Gabriel et al., Chem.Soc.Rev. 27, 213 (1998)

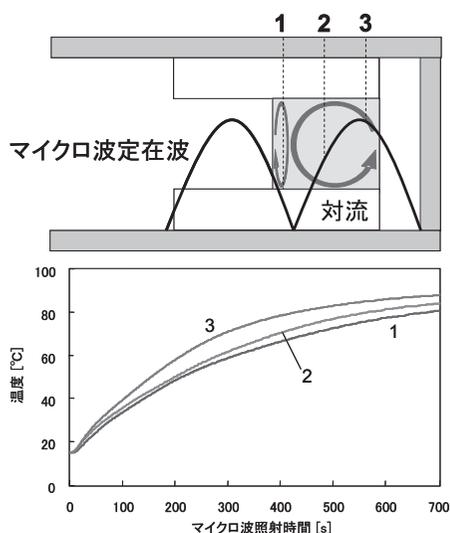


図5 マイクロ波定在波とそれに伴う対流および各地点での温度変化