

液相系エステル化反応に及ぼす マイクロ波照射出力および試料厚さの影響

丹治雅尋[†]・小林正樹^{††}・柴田 幸司^{††}

Effect of Microwave Power and Reaction Vessel Thickness on Liquid-Phase Esterification

Masahiro Tanji[†], Masaki Kobayashi^{††} and Kouji Shibata^{††}

ABSTRACT

Experimental study was carried out to investigate the effect of microwave irradiation power and reaction vessel thickness on liquid-phase esterification. The irradiation of microwave to the mixture reagent of heptanoic acid and ethanol was conducted with single-mode irradiation, i.e., microwave propagated within the reagent in one direction. As a result, it was found that the conversion has maximum or minimum value for a certain microwave power. Also, the conversion had a maximum for middle-sized reaction vessel, and it decreased when a reaction vessel of larger or smaller size is used. Moreover, the apparent reaction rate constant, in which the reverse reaction and change in temperature was neglected, increased almost linearly with the increase of microwave power.

Key Words: microwave, conversion, reaction rate, penetration depth, esterification

キーワード: マイクロ波、反応率、転化率、反応速度、浸透深さ、エステル化

1. 緒言

マイクロ波に関する技術は、第二次世界大戦中にレーダーとしての利用を目的として発展した。その際、偶然に物体の加熱効果が見出され、それが家庭用電子レンジの普及へとつながった。その後、ゴム・樹脂の架橋反応、セラミックスの乾燥・焼結、食品の殺菌、医療用メスなど種々の分野に用いられるようになった¹⁾。有機合

成の分野では 1986 年に Gedye²⁾ら、Giguere および Majetich³⁾らによって、家庭用の電子レンジを改造した装置を用いて反応が行われたのが最初である。その後、1990 年代に入り、反応装置の改良と低価格化により、マイクロ波加熱による有機合成反応が広く注目されるようになり、現在では多数の研究報告がなされる状況となっている³⁾。

マイクロ波は赤外線とラジオ波に挟まれた領域に属する電磁波であり、周波数 $f = 300\text{MHz} \sim 30\text{GHz}$ 、波長 $\lambda = 1\text{cm} \sim 1\text{m}$ である。なお、マイクロ波の通信利用と加熱利用の周波数帯域を区別するため、家庭用加熱では周波数 2.45GHz、波長 12.24cm のものが用いられている。また、一般的に電磁波のエネルギーは周波数に比例し、波

[†] 工学研究科機械・生物化学工学専攻博士前期課程
(平成 24 年 3 月修了)

^{††} 工学部工学科・教授

長に反比例するため、マイクロ波のエネルギーは電磁波としてはそれほど高くなく、より波長の短い紫外線や X 線の方が高いエネルギーを有する。しかし、マイクロ波は物質、特に極性を有する誘電体を加熱する効果が非常に高く、化学反応の新たな加熱源として注目されている。

マイクロ波加熱を化学プロセスに適用した際のメリットとして、次が挙げられる。

- 1) 急速加熱による高精度な温度制御
- 2) 均一加熱による反応の均一化
- 3) 化学反応における反応速度の増大
- 4) 高効率加熱による省エネルギー化⁴⁾
- 5) 生成物選択性の向上による分離プロセスの簡略化や廃棄物の低減

しかし、メリットの一つである均一加熱については、被加熱対象が一定以上の大きさ、より正確にはマイクロ波の進行方向に対して一定以上の浸透深さを有する場合、被加熱物質中でマイクロ波の減衰が起こるため均一に加熱されるとは限らない。例えば、水に対するマイクロ波の浸透深さ（強度が 1/2 になる距離）は波長 2.45GHz でおおよそ 2cm であるため³⁾、マイクロ波の照射に対してそれ以上の厚さがあると加熱の均一性は崩れている可能性がある。したがって、マイクロ波加熱による化学反応プロセスの設計、操作においてはこの不均一温度場の把握と制御が必要になる。

逆の観点に立てば、試料内での不均一温度場を利用することも可能である。すなわち、試料内での温度分布は反応率に差異を生じさせるであろう事から、セラミックスやポリマー材料などを対象として、試料内で組成や性状が異なる傾斜機能材料の製造プロセスに応用できる可能性もある。この場合も、試料内の温度分布および反応率の把握が重要であり、特に、流動性を有する試料の場合には反応容器内での対流による移動現象の影響も考慮する必要がある。

このように、マイクロ波を加熱源とした化学反応プロセスの効率化あるいは新規材料創製プロセスへの応用を実現するためには、マイクロ波照射時の反応系内試料組成や温度分布などを

把握し、最適な条件を操作することが重要となる。

応用化学においては、マイクロ波を反射により多方向からランダムに照射するマルチモード加熱を用いた報告例が多く、そのような系では、前述した浸透深さの影響を検討することが困難であり、流動性試料に対して一方向からの単純なシングルモード照射下での検討例は少ない⁵⁾。

そこで本研究では、マイクロ波の浸透深さに対して比較的大きく、かつ、流動性を有する試料のマイクロ波照射化学反応プロセスについて知見を得るため、液相系エステル化反応をモデルとしてマイクロ波加熱時の反応率に及ぼす照射出力および試料厚さの影響について検討した。

2. 実験方法

反応系として、式 (2-1) に示す、ヘプタン酸とエタノールからヘプタン酸エチルと水が生成する液相系エステル化反応をモデルとして用いた。



この反応系では、水の組成比が増大すると相分離が生じる。今回の実験では、相分離が生じない反応率34%以下の条件で実験を行なった。

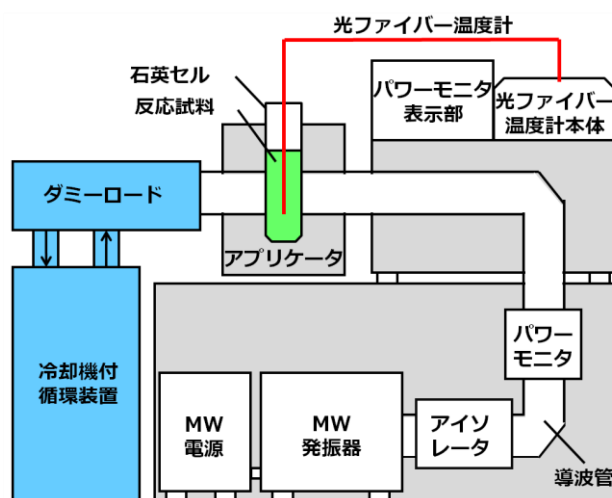


図 2-1 マイクロ波照射実験装置の概略

マイクロ波照射実験装置には、四国計測工業株式会社製の装置（周波数 2.45GHz、最大出力 1500W）を使用した。その概略を図 2-1 に示す。

マイクロ波（MW）発振器により生成されたマイクロ波は導波管内を伝搬し、アプリケーション内の反応試料に照射される。試料に吸収されず透過したマイクロ波はダミーロードとして循環流通する水により吸収されるため、マイクロ波が再び試料に反射されることはなく、つまり、試料に対するマイクロ波の照射は単純な一方からの進行波照射（シングルモード照射）となる。

実験は、ヘプタン酸とエタノールの物質質量比 1:1 の混合溶液を反応容器である直方体型石英セルに高さ 50mm となるように入れ、次いで、酸触媒である濃硫酸をヘプタン酸の物質質量に対して 1/100 だけ添加し、直ちにマイクロ波照射実験装置のアプリケーションにセットした。反応容器のセット後、試料に対して所定の出力、照射時間でマイクロ波を照射し反応させた。照射中は光ファイバー温度計により試料温度の経時変化を測定し、照射後の試料組成はガスクロマトグラフィーで分析して反応率を求めた。

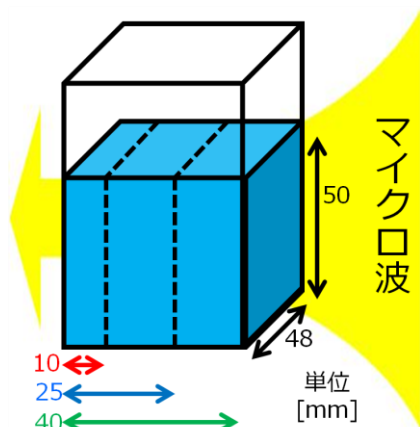


図 2-2 反応容器サイズ

表 2-1 マイクロ波照射出力と照射時間

	照射強度P [W]	照射時間t [s]	供給エネルギー E [kJ]
条件1	100	300	30
条件2	500	60	
条件3	1000	30	

反応容器は図2-2に示すように、試料高さ50mm、試料幅46mmと等しく、マイクロ波の進行方向に対する厚さのみが10mm、25mm、40mmと異なる3種類の石英セルを用いた。

マイクロ波の照射条件を表2-1に示す。試料への総供給エネルギーEはいずれも30kJとなるよう、マイクロ波出力と照射時間を調節して照射した。

3. 理論

試料の混合や反応による体積変化、および式 (2-1) における逆反応を無視し、ヘプタン酸エチルの生成速度 r_{EH} が次式で表されると仮定する。

$$r_{EH} = k_1 C_H C_E \quad (3-1)$$

ここで、 k_1 、 C_H 、 C_E はそれぞれ、正反応の反応速度定数、プロトン化したヘプタン酸の濃度、エタノールの濃度である。

また、 r_{EH} は単位時間あたりのヘプタン酸エチルの濃度変化であるので、次が書ける。

$$\begin{aligned} r_{EH} &= \frac{dC_{EH}}{dt} = \frac{d(C_{H,0} X_H)}{dt} \\ &= C_{H,0} \frac{dX_H}{dt} \end{aligned} \quad (3-2)$$

ここで、 C_{EH} 、 $C_{H,0}$ 、 X_H 、 t はそれぞれ、ヘプタン酸エチル濃度、ヘプタン酸の初期濃度、ヘプタン酸の反応率、時間である。

原料であるヘプタン酸と生成物であるヘプタン酸エチルの濃度比は、反応率を用いて次で表される。

$$\begin{aligned} C_H : C_{EH} &= C_{H,0}(1 - X_H) : C_{H,0} X_H \\ &= 1 - X_H : X_H \end{aligned} \quad (3-3)$$

ここで、 C_H はプロトン化の有無を問わない全ヘプタン酸の濃度である。さらに、酸触媒として添加した濃硫酸について、初期ヘプタン酸に対する物質質量比を a として完全解離を仮定すれば、供給される全プロトン濃度は次となる。

$$\text{全プロトン濃度} = 2aC_{H,0} \quad (3-4)$$

したがって、反応系 4 成分のうち、ヘプタン酸とヘプタン酸エチルのみがその組成比に応じてプロトン化されると仮定すれば、プロトン化されたヘプタン酸濃度 C_H は次式で表される。

$$\begin{aligned} C_H &= \text{全プロトン濃度} \times \frac{\text{ヘプタン酸物質質量}}{\text{ヘプタン酸物質質量} + \text{ヘプタン酸エチル物質質量}} \\ &= 2aC_{H,0} \cdot \frac{C_H}{C_H + C_{EH}} = 2aC_{H,0} \cdot \frac{1 - X_H}{(1 - X_H) + X_H} \\ &= 2aC_{H,0}(1 - X_H) \end{aligned} \quad (3-5)$$

エタノールは最初にヘプタン酸と等しい物質質量で混合しており、反応式からも互いに等しい物質質量で反応することがわかるため、エタノールとヘプタン酸の濃度は常に同じであると考えられる。よって、ヘプタン酸とエタノールの濃度ついて次が得られる。

$$C_E = C_H = C_{H,0}(1 - X_H) \quad (3-6)$$

式(3-1) に式(3-2)、式(3-5)、式(3-6) を代入することで次式を得る。

$$\frac{dX_H}{dt} = 2ak_1C_{H,0}(1 - X_H)^2 \quad (3-7)$$

これより、正反応の反応速度定数として次を得る。

$$k_1 = \frac{X_H}{2aC_{H,0}(1 - X_H)t} \quad (3-8)$$

4. 結果と考察

各試料厚さ d に対してマイクロ波照射出力 P を変化させた場合の反応率 X_H を図 4-1 に示す。これより、 X_H は照射出力 P に対し、各 d において 500 W で特異な極大を示しており、700 ~ 900 W

付近で極小または最小となる傾向があることがわかる。また、照射強度 P が同じ場合、すべての P において反応率 X_H は試料厚さ d に対して極大を示している。すなわち、今回の実験で用いた中で中間の厚さである 25mm の場合に X_H は極

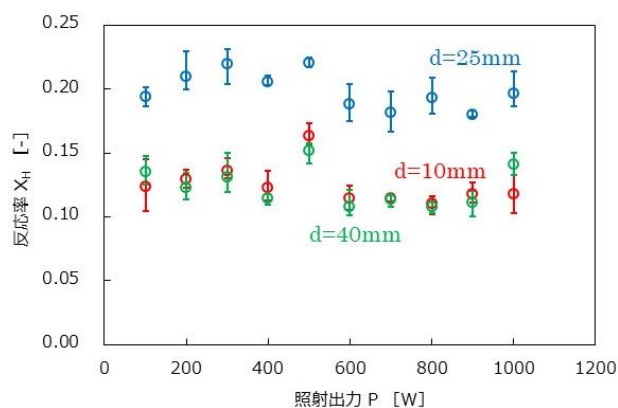


図 4-1 マイクロ波照射出力と反応率の関係

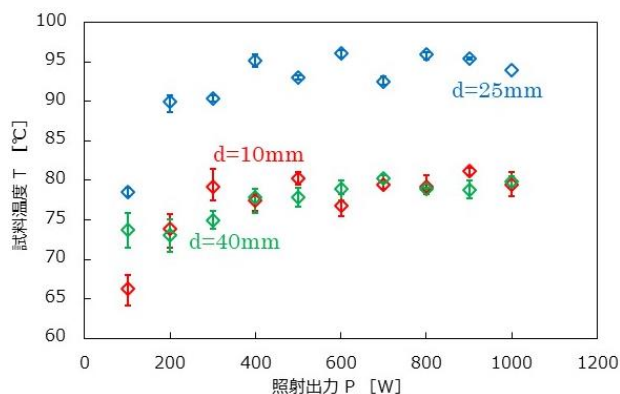


図 4-2 マイクロ波照射出力と試料温度の関係

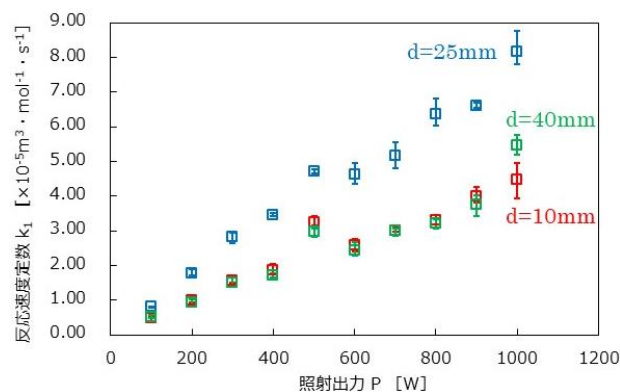


図 4-3 マイクロ波照射出力と反応速度定数の関係

大を示し、 d が小さい 10mm、逆に大きい 40mm の場合にはいずれも 25mm のときよりも X_H は減少した。

これらの理由については詳細な検討が必要であるが、次のような考察もできる。つまり、照射出力が大きいほどマイクロ波の入射面側の温度上昇が出口面側に比べて大きくなり、急な温度勾配が生じる。生じた温度勾配に応じて試料内に対流が発生し、その結果、温度分布、組成分布に変化が生じて X_H が影響を受けた可能性が考えられる。これにおいては、各成分のマイクロ波吸収率の温度依存性も関係している可能性もあり、移動現象論に加えて電磁波工学の観点からの考察も望まれる。

図 4-1 の実験を行った際の、各試料の温度 T を図 4-2 に示す。ここでの T は、マイクロ波照射終了直後に試料を攪拌して測定した温度である。これより、図 4-1 で X_H が大きな値を示した $d=25\text{mm}$ の場合の T が他の二つの d の場合に比べて高く、反応率 X_H は試料温度 T に大きな影響を受けていることがわかる。しかし、図 4-1 でみられた $P=500\text{W}$ における X_H の極大については反映されておらず、また、図 4-1 中 $d=25\text{mm}$ で、 $P=100\text{W}$ のときの X_H は他の P の場合と大きく変わらないにもかかわらず、図 4-2 での T は明らかに低い結果となっている。

図 4-1 の X_H をもとに、式 (3-8) により算出した反応速度定数 k_1 を図 4-3 に示す。ただし、今回の実験においては反応中の試料温度は一定でなく、マイクロ波照射により増大し続けているため、ここでの k_1 は本実験条件における見かけの反応速度定数である。これより、各試料厚さ d において、 k_1 は照射出力 P に対してほぼ一次に比例して増大していることがわかる。反応速度定数は通常、温度に対して指数関数的に増大し、アレニウスの式で表される。しかし、今回の実験では図 4-2 で示したように試料温度 T は照射出力 P に対して大きな変化は示していないにもかかわらず、反応速度定数がこのような変化を示したことは興味深い。

5. 結言

液相系エステル化反応をモデルとしてシングルモードのマイクロ波照射による反応を行い、マイクロ波の照射出力と試料厚さが反応率や反応速度定数に及ぼす影響を検討した。その結果、以下の知見を得た。

反応率はマイクロ波照射出力に対して極大、極小を示した。また、マイクロ波照射出力が同じ条件では、試料厚さに対しても反応率は極大を示した。これらには、マイクロ波によるエネルギーの供給速度に応じて試料内に温度分布、温度勾配が形成され、それに起因する対流の発生などの移動現象や、各成分のマイクロ波吸収率に対する温度依存性などが影響している可能性も考えられた。

また、各条件において逆反応および試料の温度変化を無視した見かけの反応速度定数は、マイクロ波照射出力に対してほぼ一次に比例して増大した。

使用記号

- a : 初期ヘプタン酸に対する濃硫酸の物質質量比 [-]
- C : 濃度 [mol/m^3]
- d : 試料厚さ [mm]
- E : マイクロ波照射による供給エネルギー [kJ]
- k_1 : 正反応の反応速度定数 [$\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$]
- P : マイクロ波照射出力 [W]
- r : 反応速度 [$\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$]
- t : 時間 [s]
- X : 反応率 [-]

添字

- E : エタノール
- EH : ヘプタン酸エチル
- H : ヘプタン酸
- H⁺ : プロトン化したヘプタン酸
- H₀ : 初期ヘプタン酸

参考文献

- 1) R.Gedye, F.Smith, K.Westaway, H.Ali, L.Baldisera, L.Laberge, J.Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279 (1986)
- 2) R.J.Giguere, T.L.Bray, S.M.Duncan, G.Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986)
- 3) 和田雄二, ファルマシア, **Vol.44** No.10, pp 965 ~ 970 (2008)
- 4) Yamamoto, T., Wada, Y., Enokida, H., Fujimoto, M., Nakamura, K., Yanagida, S., *Green Chem.*, **5**, 690 (2003)
- 5) Ayappa, K. G., H. T. Davis, E. A. Davis, and J. Gordon, *AIChE J.*, **40**, 1268 (1994)
- 6) 中村太保, 平成 21 年度八戸工業大学大学院 修士 学位論文

要 旨

ヘプタン酸とエタノールを原料とした液相系エステル化反応をモデルとして、マイクロ波の照射出力および被加熱対象の試料厚さが反応率および反応速度定数に及ぼす影響について実験的に検討した。マイクロ波は、試料に対し一方向からのみ照射される単純化された系を用いて検討を行った。その結果、反応率はマイクロ波照射出力に対して極大、極小を示した。さらに、照射出力が同じ条件においては、試料厚さに対しても反応率は極大を示した。また、逆反応および試料の温度変化を無視した見かけの反応速度定数は、マイクロ波照射出力に対してほぼ一次に比例して増大することがわかった。

キーワード: マイクロ波、反応率、転化率、反応速度、浸透深さ、エステル化