

エステル交換反応をモデル反応とした
超臨界メタノールが固体塩基触媒反応に与える影響の速度論的検討

2021年3月修了 環境システム専攻 47-186820 張 瑞子

指導教員：秋月 信 講師

Keywords: supercritical methanol, solid base catalysts, kinetic analysis

【緒言】

超臨界メタノールは、臨界点(239.5°C、8.09 MPa)を超える高温高压状態のメタノールを指し、温度と圧力に応じて、粘度^[1]や極性の指標である比誘電率^[2]といった物性が変化する。図1にメタノールの粘度と比誘電率の温度依存性を示した。超臨界状態のメタノールは常温常圧下よりも粘度が小さく、高い拡散性を持つ。また、低温域では、比誘電率が比較的高いため、メタノールに疎水性の物質が溶解しにくく二相での反応が進行するが、高温域では比誘電率が低下し、一相での反応が実現するものと考えられる。

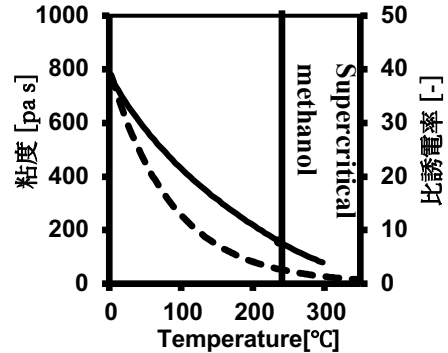


図1 超臨界メタノールの物性(10MPa)

--- 粘度 — 比誘電率

常温常圧下でのメタノール中で固体触媒を用い、有機反応を行う際、メタノール分子の拡散抵抗が大きいため、反応速度が小さいことは問題となっている^[3]。一方、超臨界メタノールは常温常圧下のそれと比較して、拡散係数が大きく、メタノール分子が触媒に存在する細孔内に効率よく反応物質を輸送することで、反応が拡散律速になりにくいことが期待される。

高温高压状態のメタノール中での固体塩基触媒反応に関する既往研究例^[4]としては、固体塩基触媒 $CeMn_3O_7$ を用い、亜臨界メタノール(140°C~220°C)中でエステル交換反応を検討した例等が報告されているが、超臨界状態のメタノールの高い拡散性や、温度・圧力に伴う物性変化が固体塩基触媒反応に与える影響については、十分に検討がなされていない。

【研究目的】

本研究は、超臨界メタノールが固体塩基触媒反応に与える影響を速度論的に解析することを目的とした。本研究ではトリブチリンのエステル交換反応をモデル反応として用いた。研究方針としては、まずは超臨界メタノール中で安定な固体塩基触媒種を検討した。続いて、圧力、滞留時間、触媒粒径などのパラメータの変化が反応率や生成物の収率に与える影響を実験的に明らかにした。結果を速度論的に解析することで超臨界メタノールが反応物質の拡散過程に与える影響を定量的に評価した。

【実験方法】

1. 流通式反応装置による反応実験

反応は図2に示す固定床流通式反応器で行った。実験条件は反応温度 250°C、圧力 10 MPa~30 MPa、原料の初期濃度は 0.10 mol/L とした。触媒は $Mg(OH)_2$ を用い、粒径 250~355 μm 、355~500 μm 、500~600 μm に分級し

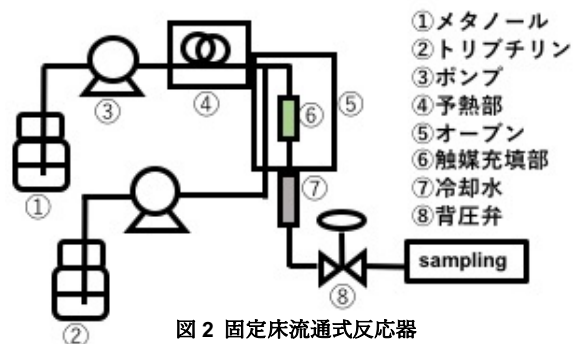


図2 固定床流通式反応器

た。反応時間の指標としては触媒重量を体積流量で除した W/F を用いた。

流出液中の反応基質と生成物の濃度は GC-FID にて分析した。また、反応後の触媒は窒素吸脱着装置によって、比表面積と細孔体積を測定した。触媒の比表面積は $23.7 \text{ m}^2/\text{g}$ で、細孔体積は $0.115 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

【結果と考察】

1. 反応物の転化率と生成物の収率

図 3 に反応物の転化率と生成物の収率を示す。GC-MS の測定結果から、トリブチリンのエステル交換反応において、主要な生成物は酪酸メチル ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$)、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ 、グリセリンであった。なお、グリセリンは分析方法の問題で定量が困難であった。トリブチリンの脂肪酸 (OCOR) 三つがメタノールの OH 基に置き換えられる場合、グリセリンと三分子の酪酸メチルが生成する。一方、一つの脂肪酸、または二つの脂肪酸が置き換えられる場合、中間生成物である $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ が生成する。

図 3 の結果により、反応が進行すると、トリブチリンの転化率と酪酸メチル、および中間生成物の収率が增大した。また、 W/F が小さい際、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ の収率は生成物の中で、最も大きく、反応初期は主に $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ が生成していると考えられる。一方、反応の進行とともに、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ の収率と酪酸メチルの収率と徐々に近くなった。これは、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ の二次的な反応が起き、酪酸メチルが生成したためと考えられる。一方、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ の収率は W/F とともに増えるが、増加幅は大きくはない。これは、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ は $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ から生成するが、二次的に分解する反応も速く進行するためと考えられる。以上より示された、トリブチリンのエステル交換反応の反応機構を図 4 に示す。

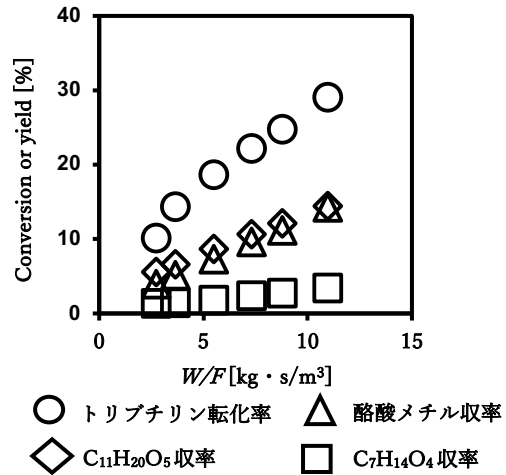


図 3 転化率と収率(250°C、10 MPa)

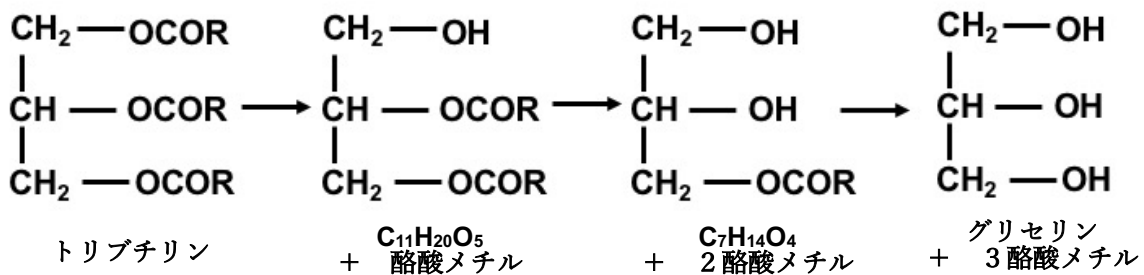


図 4 トリブチリンのエステル交換反応の反応機構

2. 物質移動過程が反応基質の転化率に与える影響の検討

物質移動過程の影響を検討するため、粒径 $250\sim 355 \mu\text{m}$ 、 $355\sim 500 \mu\text{m}$ 、 $500\sim 600 \mu\text{m}$ の触媒で実験を行い、粒径の変化がトリブチリンの転化率に与える影響について検討した。図 5 にそれぞれの粒径におけるトリブチリンの転化率を示す。反応条件は反応温度 250°C 、反応圧力 10 MPa とした、最も小さい触媒粒径が $250\sim 355 \mu\text{m}$ の触媒を用いた際のトリブチリンの転化率は 3 種類の触媒粒径の中で最も大きい値となった。これは、物質移動過程が反応速度に影響を与えるためと考えられる。

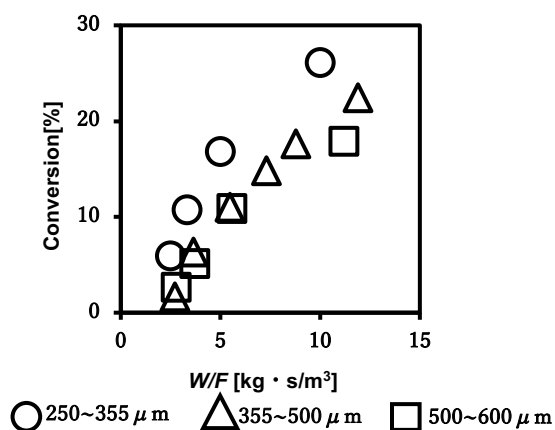


図5 粒径が転化率に与える影響に関する考察(250°C、10MPa)

触媒粒径ごとの反応速度定数 k に関して定量的解析を行った。図6に各粒径で流通式反応を行った際の擬一次プロットを示す。近似曲線の傾きより、求めた反応速度定数 k は、触媒粒径が 250~355 μm 、355~500 μm 、500~600 μm の順番で、それぞれ 0.0304、0.0251、0.0198 となった。これらの k を用いて、物質移動過程の定量的評価を行う。

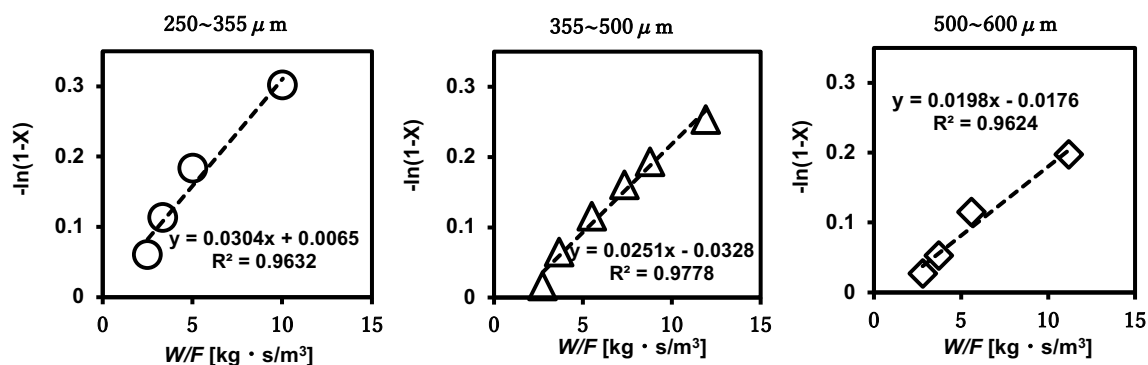


図6 粒径ごとに反応速度定数 k に関する考察(250°C、10MPa)

物質移動過程の評価においては、まず、触媒粒子外における物質移動過程の影響について評価した。次に、触媒粒子内の物質移動過程の影響について評価した。

まず、触媒粒子外表面の物質移動過程については、触媒粒子外表面と流体本体中の反応物質の濃度差を用いて評価した。流体本体中の反応物質の濃度は C_{bulk} 、触媒外表面での反応物質の濃度 C_{surface} とすると、 $(C_{\text{bulk}} - C_{\text{surface}}) / C_{\text{bulk}}$ を計算し、数%以下であれば、触媒粒子外表面での物質移動過程を無視できるとされている^[5]。結果を表1に示す。いずれの触媒粒径においても、結果は1%以下である。よって、本研究の条件下において、触媒粒子外表面における物質移動過程の影響を無視できると考えられる。

表1 触媒粒子外表面における物質移動過程に関する計算結果

Particle size [μm]	$(C_{\text{bulk}} - C_{\text{surface}}) / C_{\text{bulk}}$
250~355	0.2~0.5
355~500	0.2~0.7
500~600	0.2~0.8

次に、触媒粒子内の物質移動過程については、触媒有効係数 η と Thiele 数 ϕ を用いて評価した。 ϕ が 0.4 より小さければ、反応は反応律速になり、 ϕ が 4 より大きければ、反応が拡散律速になるとされている^[5]。また、触媒有効係数 η は、見かけの反応速度と、拡散の影響を完全に無視できる理想的な反応速度の比として定義されている。よって、触媒有効係数 η は 1 に近いほど、触媒が有効に使われ、拡散の影響が小さいことを示す^[5]。粒径ごとに、それぞれの触媒有効係数 η と ϕ を計算した結果を表 2 に示した。いずれの粒径も、 ϕ は 5 よりも 0.1 に近い値であるが、反応が完全な反応律速ではなく、拡散の影響を受けることがわかった。また、触媒粒径が小さくなると、触媒有効係数 η が増大し、粒径が小さい場合には、物質移動過程の影響が小さくなり、触媒が有効に使われることが明らかになった。

表 2 触媒粒子内における物質移動過程に関する計算結果

Particle size [μm]	ϕ	η
250~355	0.43	0.90
355~500	0.57	0.85
500~600	0.67	0.80

3. 圧力が反応基質の転化率に与える影響の検討

超臨界メタノールの物性変化が固体塩基触媒反応に与える影響を検討するため、反応圧力の変化がトリブチリンの転化率に与える影響を検討した。結果を図 7 に示す。圧力が 10 MPa から 20 MPa まで上昇すると、転化率が大きく変化するが、20 MPa から 30 MPa まで上昇する場合は、転化率は大きく変化しないことがわかった。表 3 に 250°C における各圧力での超臨界メタノールの密度を示す。転化率の変化が超臨界メタノールの各圧力での密度値の差に関係していると考えられる。密度と反応機構との関係は未解明であるが、メタノールの物性変化が反応速度に影響を与える可能性が示された。

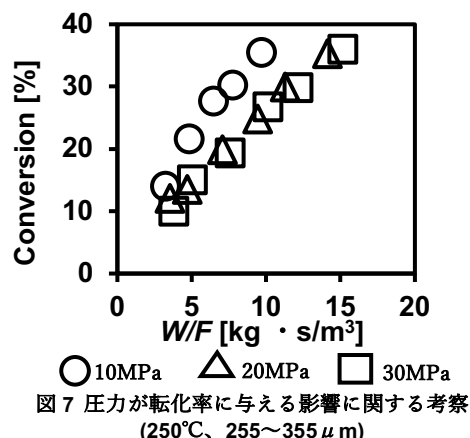


図 7 圧力が転化率に与える影響に関する考察 (250°C、255~355 μm)

表 3 250°C におけるメタノールの密度

圧力 [MPa]	密度 [g/cm^3]
10	0.34
20	0.52
30	0.56

【結論】

本研究では、エステル交換反応をモデル反応として、超臨界メタノール中で固体塩基触媒反応を行った。固体触媒の粒径変化が反応速度に与える影響を考察し、触媒粒子外表面と触媒粒子内における物質移動過程について検討した。さらに、反応圧力の変化が反応に与える影響についても考察した。エステル交換反応はバイオディーゼルの生産等において重要な反応であり、本研究によって、より速い反応速度を得るための指針や、その理論的な根拠を提供できると期待される

【参考文献】

[1] REFPROP.NIST Standard Reference Database23, version 9.1 [2] C.Johann *et al.*, *Mol. Phys. Journal.*, **109**(2011)14 [3] Masato K., *et al.*, Development of biodiesel Production Technology from Waste Cooking oil with Calcium Oxide as solid Base Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **50**, (2), 79-86(2007) [4] S.Nasreen *et al.*, *Fuel Proc. technol.*, **148**(2016)76 [5] 伊藤 章 . 化学工学編, 化学工学便覧第 7 版, 丸善 2011