

M206

三相分離反応場における PEG 濃縮相形成操作の反応性評価

(東工大院理工)○(学)寺西幸子*・(東工大工)(学)秀島基・(学)松波哲史
(東工大院理工)(正)松本秀行・(正)黒田千秋

1. 緒言

ポリエチレングリコール(以下 PEG)を触媒とした相間移動触媒反応系において、ある条件下で有機相・水相両相に不溶な第 3 相と呼ばれる中間相が形成し液-液-液三相分離系となる。この第 3 相は PEG 濃縮相であるために活性が高く、反応効率を上げることが期待される。また、第 3 相は、エマルジョン状態になっていることが報告されており、第 3 相の物性が反応に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、本研究では、組成と形成条件を変動させた PEG 濃縮相において形成操作量、相状態と反応性との間の関係を明らかにすることを目的とし検討を行った。

2. 実験条件

[第 3 相-有機相体積比解析及び OH⁻イオン含有量分析]

有機相にトルエン、水相に KOH 水溶液を使用した。KOH 水溶液は、飽和濃度 $1.76 \times 10^4 \text{ mol/m}^3\text{-aq}$ を $\zeta=1$ として、濃度 $\zeta=0.2 \sim 0.6$ の溶液を用いた。触媒として PEG4000 : $100 \text{ mol/m}^3\text{-org}$ 、反応物としてフェノール : $0 \sim 4000 \text{ mol/m}^3\text{-org}$ に相当する量をトルエンに溶解させた後、KOH 水溶液を加え、振とうした。その後、25 度に保ち、1 日以上静置したものを用いた。

[流通式反応実験]

第 3 相-有機相体積比を求めた結果より、KOH 濃度 $\zeta=0.2, 0.4, 0.6$ において、体積比が 0.9 であるフェノール濃度 : $1091(\zeta=0.2), 2600(\zeta=0.4), 3118(\zeta=0.6) \text{ mol/m}^3\text{-org}$ 、PEG4000 : $100 \text{ mol/m}^3\text{-org}$ の組成を用いた。モデル反応には安息香酸フェニル合成反応を用い、反応溶液は塩化ベンゾイル-トルエン溶液 : $375 \text{ mol/m}^3\text{-org}$ を用いた。

3. 実験方法

[第 3 相-有機相体積比解析及び第 3 相水分量分析]

KOH、フェノール濃度を変動させた際の第 3 相-有機相体積比を画像解析により求めた。第 3 相水分量分析にはカールフィッシャー法を用い、高アルカリ存在下での見かけの水分量の質量分率(X)を算出した。

[流通式反応実験]

流通式反応実験装置の概略図を Fig.1 に示す。SUS 製反応器(146mm×16mm×43mm)に SUS 管を設置し、HPLC ポンプ及び高圧マイクロフィーダーにより流通

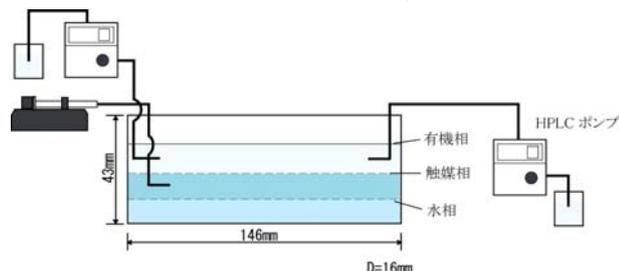


Fig.1 反応実験装置概略図

させた。有機相にトルエン、有機相-第 3 相界面近傍または第 3 相に反応溶液を導入し、有機相から導出した。反応溶液導入速度は 1 mL/min とし、導出速度は 3 mL/min とした。反応溶液の導入には、内径 0.25 mm の SUS 管を用いた。可視化実験においては大きさの等しいパイレックスガラス製反応器を用いた。

4. 結果及び考察

まず、第 3 相-有機相体積比解析の結果から、フェノール濃度が増加するにつれて体積比も増加し、等しい体積比を示すフェノール、KOH 濃度の組み合わせが複数存在することが分かった。

Fig.2 に第 3 相水分量分析の結果を示す。この結果よりフェノール濃度が増加するにつれて見かけの水分量が増加し、体積比が等しい操作条件において、KOH 濃度の増加とともに第 3 相の見かけの水分量が減少することが分かった。

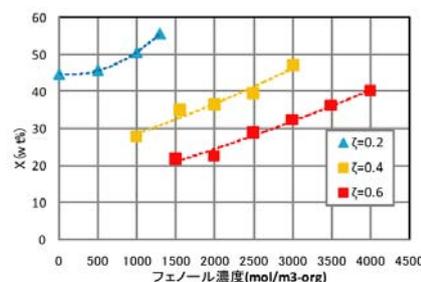


Fig.2 第 3 相水分量分析結果

次に流通式反応実験の可視化画像を Fig.3 に示す。 $\zeta=0.4, 0.6$ どちらにも有機相-第 3 相界面に液溜まりが不定期に生じた。 $\zeta=0.4$ ではある径の液滴を複数生じ、 $\zeta=0.6$ では $\zeta=0.4$ よりも径が大きい液滴を形成した。そして、反応により白濁が起こるが、 $\zeta=0.4$ では有機相-第 3 相界面のみならず第 3 相内部も白濁した。

第 3 相に導入した場合の反応実験結果より $\zeta=0.4, 0.6$ を比較したところ、反応初期における安息香酸フェニル生成速度が $\zeta=0.4$ の方が早いことが分かった。これは、第 3 相の粘度や界面張力などの物性が流動特性に影響したことで生成速度に差異が生じたためと考えられる。

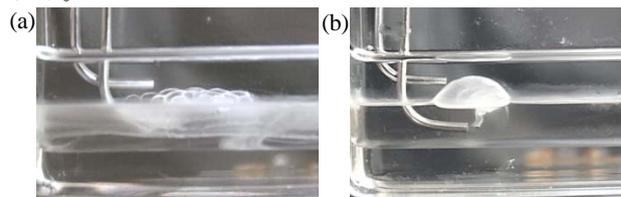


Fig.3 第 3 相導入時の可視化画像(a) $\zeta=0.4$ (b) $\zeta=0.6$

* Tel&Fax: 03-5734-2140

E-mail: teranishi.s.aa@m.titech.ac.jp