

論文内容の要旨

氏名	かみおうし あつし 神應寺 厚 志
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工第174号
学位授与の日付	平成21年3月21日
学位授与の要件	学位規程第4条第1項該当
学位論文題目	細管を反応場とする二液相分離系の無撹拌高速連続反応に関する研究
論文審査委員(主査)	教授 伊藤 征司郎
(副主査)	教授 多田 弘明
(副主査)	准教授 古南 博

近年、環境やエネルギー問題を解決するために、幅広く多様な研究が精力的に行われている。その中で環境にやさしい化学品の製造に関して、有機合成プロセスにおける有機溶媒を水溶媒に置き換える技術が注目されている。水は安全で安く、化学的に安定な化合物であることから、この置換は実用的価値が非常に大きいと考えられている。ここでの最大の課題は、有機化合物の多くは疎水性であり、水との相互溶解性が乏しい性質を有していることで起こる反応速度の遅延を解決することにある。この課題を解決する方法として、相間移動触媒および両親媒性高分子に固定化された触媒、水中で使用可能なルイス酸触媒の開発に関する多くの研究が遂行されてきた。しかし、これら触媒の開発は反応ごとに最適な触媒を探索・研究する必要があり、プロセス全体の最適化も必要となるため、コスト負担が大きい。これに対し、疎水性原料と水溶媒との非相溶系に適用できる大きな拡散速度定数を有する反応器を開発すれば、非相溶反応系の上記課題の解決方法を提案している。このような概念に沿う反応器として、マイクロリアクターが開発されている。しかし、マイクロリアクターは、その製造に高度な精密加工が必要なため高価である他、反応場の孔径が細いため、圧損が大きい、詰まりやすいなど汎用化学品製造にはコストの面から技術的に大きな制約を有している。単位反応液あたりの反応器内壁面積が広大であることに集約されるマイクロリアクターの特性原理について推考した結果、安価で多様な材質、長さ、口径を持つ市販のチューブを使い、チューブ内を反応場にすれば、水-有機液相の非相溶系反応に使用できる大きな拡散速度定数を有する反応器を開発できることを提案している。そこで、水-油非相溶系反応の典型的反応であるメチルエステル類のアルカリ水溶液によるケン化反応をモデル反応として、管状型反応器(以後TRと記す)の開発を試みている。モデル反応であるケン化反応は実用的には石鹸および潤滑剤グリースの製造法として利用されてきており、現在においても、石鹸および潤滑剤グリース製造は油脂化学工業界で重要なものの一つである。ケン化反応は、1) 水酸化物イオンにより油脂等のエステル類が加水分解され、脂肪酸を生成する過程、2) 脂肪酸とアルカリとの中和反応過程、からなる典型的な水-油非相溶反応である。油脂の水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液による工業的なケン化反応は、大型の反応釜を使用し、長時間加熱撹拌して実施されている。反応釜(バッチ式リアクター、以下BRと記す)を使用する従来の石鹸製造法には、以下のような課題が指摘されている。1) 油相と水相を機械的に撹拌混合するため、反応が完結するまでに時間がかかる、2) 外部加熱方式かつ発熱反応であるため、BR内で熱勾配および蓄熱が発生し、ホットスポットによる石鹸の品質むらができやすい、3) ケン化反応は発熱反応であるため反応速度の制御が難しく、ふきこぼれなどが起こりやすい、4) 連続生産には不向きである、5) 原料組成を変える場合、洗浄のために多量の水を必要とし、多品種少量生産の際のコスト上昇につながる。一方、化学工業において、製造効率を上げるためにプロセスのスケールアップが図られているが、多品種少量生産の場合は、むしろ、ダウンサイジングが効率的であり、省資源や省エネルギーが達成されることが多々ある。これらの概念・指針に合致する可能性の高いTRを用いて、実用的見地から、石鹸製造における課題を克服する検討も行っている。TRの特徴としては以下が挙げられる。1) 単位反応液あたりの反応器内壁面積の著増により反応速度が増大する、2) ナンバーリングアップにより生産規模を上げられる、3) 広大な反応器壁の高い伝熱性により反応温度の精密制御が容易である、4) 連続生産に適した流通型プロセスである、5) 構造が単純である、6) チューブが汎用市販品であり、安価である、7) チューブの品揃えが豊富で、反応系に応じて材質、チューブ内径、長さを適宜変えられる、8) 流路径がマイクロリアクターに比べて数十倍太いため流路閉塞が格段に起こり難い、などが挙げられる。さらに、TRを使用する効用として、1) ふきこぼれがない、2) 試作から製品製造への展開が容易であり、少量多品種生産に向いている、3) 連続生産により品質が安定する、など諸々の利点が生じている。したがって

て、TRの開発は有機合成および化学工業の分野で重要な反応を水-油非相溶系に置き換え、グリーンケミストリーを実現するキーテクノロジーとなる要素を多分に有している。

論文では上記課題を解決するため、TRの設計・製作、モデル反応の速度解析によるTRの特性と評価、代表的非相溶反応系である工業的石鹼製造プロセスにおけるTR有効性の実証に関する研究を4章に分けて詳述している。

一章では、TRの最適な条件を決定するため、異なる長さのシリコーンゴムチューブを用いてTRの最適化を行っている。また、その特性を活かせる典型的な非相溶反応のモデル反応として、水酸化ナトリウム水溶液によるドデカン酸メチル（ラウリン酸メチル）のケン化反応を採用している。まず、TRおよびBRを使用してケン化反応を行い、その速度を測定している。その結果、次のことを明らかにしている。

- 1) 本非相溶反応速度は、BRにおけるその速度よりも著しく促進される。
- 2) TRおよびBRにおいて、本非相溶ケン化反応は拡散律速反応である。
- 3) 本非相溶ケン化反応の活性化エネルギーは、 $\phi 0.8$, 1.7 mm、長さ8 mのTRでは、活性化エネルギーはそれぞれ14.0, 12.4 kJ mol⁻¹である。この値は、水溶液の有機溶媒に対する拡散の活性化エネルギーである12-21 kJ mol⁻¹の範囲にあることから妥当な値であるといえ、拡散が律速段階であることを支持している。
- 4) TRの最適なチューブ口径は $\phi 1.7$ mm、そのとき k_a が最大値を取る。
- 5) TRの最適なチューブ長さを検討した結果、 k_a がチューブ内壁面積（ $2\pi \times$ 半径 \times 長さ）に比例することを明らかにしている。このことはケン化反応の拡散律速過程にチューブ内壁が深く関わっているとの考えを支持しており、これは疎水性チューブ表面にドデカン酸メチルの拡散膜が生成し、この膜中をイオンが拡散するためであると説明している。

以上から、TRは、期待通り、非常に大きな見かけの拡散定数 k_a を有する優れた反応器であると結論している。

二章では、ドデカン酸メチルをデカン酸メチルまたはオクタン酸メチルに、水酸化ナトリウムを水酸化カリウムにかえた場合の挙動についての検討を行うことで、エステル粘度およびアルカリイオンが反応速度との関係について検討している。その結果、次のことを明らかにしている。

- 1) 本非相溶ケン化反応はいずれの場合も拡散律速である。
- 2) k_a の値の大きさはドデカン酸メチル<デカン酸メチル<オクタン酸メチルの順に大きくなる。これは拡散速度定数Dはエステルの粘度に依存するためである。
- 3) 拡散速度定数Dの値は水酸化カリウムの方が水酸化ナトリウムの場合に比べ、約2倍大きくなることから、拡散律速過程は水酸化物イオンの拡散過程でない。
- 4) 拡散律速過程は水和Na⁺および水和していないK⁺がエステル拡散膜を拡散する過程である。

以上から、優れた反応器TRの大きな k_a はチューブ内壁表面積以外に基質エステルの粘度および拡散するイオン半径の関数であることを明らかにしている。さらに、原料エステルの粘度が分かればTRにおけるケン化反応時間を予測することが可能で、異なる

エステル原料のケン化反応に対してもTRが効果的であることを明らかにしている。

三章では、エタノール、1-プロパノールあるいは1-ブタノールの添加条件下において、ケン化反応を行っている。その結果から次のことを明らかにしている。

- 1) 本非相溶ケン化反応において、アルコールの添加効果はエタノール<1-プロパノール<1-ブタノールの順に大きくなる。
- 2) 本非相溶ケン化反応における大きな見かけの拡散速度定数 k_a はアルコール存在下において、さらに増大し、その増加はエステル拡散膜厚の減少に起因する。

以上からTRは工業的に採用されているアルコールの添加条件下においても有効であることを明らかにしている。

四章では、石鹼製造におけるTRの適用性を明確にするために、実際に透明石鹼の製造に採用されている各種原料およびその配合比率において、BRおよびTRを用いて石鹼を作製した。その結果次のことを明らかにしている。

- 1) いずれの原料およびその配合比率において、TRを用いることによりケン化反応速度が大きくなり、ケン化反応が終了する時間はBRを用いたときの1/4に短縮される。
- 2) TRを使用して作製した石鹼は、主要7項目の全ての規格に合格し、市販品と同等である。

以上から、実用に供されている複数の油脂およびエタノールが共存する石鹼製造条件においても、TRが大変有効であることを明らかにしている。

これらの研究から、TRは液-液の非相溶反応系において大変有効であり、TRはマイクロリアクターとバッチ式のリアクターの両方の特徴が見事に組み合わせられた優秀なリアクターであることを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

本論文では上記課題を解決するため、TRの設計・製作、モデル反応の速度解析によるTRの特性と評価、代表的2液相系反応である工業的石鹼製造プロセスにおけるTR有効性の実証に関する研究を4章に分けて詳述している。

一章では、内径・長さの異なるシリコーンゴムチューブを用いてTRの設計組み立てを行い、その特性を調べている。また、その特性を活かせる典型的な2液相反応のモデル反応として、水酸化ナトリウム水溶液によるドデカン酸メチル（ラウリン酸メチル）のケン化反応を採用している。まず、TRおよびBRを使用してケン化反応を行い、その速度を測定している。TRにおけるケン化反応速度は、BRにおけるその速度よりも著しく促進されることを明らかにしている。ケン化反応速度の速度解析はイオンがエステル拡散層中を拡散する過程が律速とするNernstの拡散モデルから導かれた拡散速度式

$$k_a = D \cdot S / (\delta \cdot V)$$

〔 k_a ：見かけの拡散速度定数、 D ：拡散速度定数、 S ：接触界面の面積、 δ ：拡散層の膜厚、 V ：ドデカン酸メチルの体積〕を使用して行っている。速度解析は積分形の拡散速度式に従い、得られたケン化反応量の対数 ($\log C/C_0$) [C は未反応NaOH濃度、 C_0 はNaOH初期濃度]と反応時間の関係をプロットしている。この結果、TRおよびBRにおいて、反応時間と $\log C/C_0$ の間に直線関係があることを認めている。このことから、TRおよびBRにおいて、このケン化反応は拡散律速反応であることを見出ししている。また、これら直線の勾配から k_a の値を求めている。これら k_a の値から、TRにおけるケン化反応促進は見かけの拡散定数 k_a の顕著な増加によることを明らかにしている。次に、このケン化反応に対する、チューブ口径の最適化について検討している。TRにおけるドデカン酸メチルのケン化反応速度を測定し、それらの反応速度解析を同様に行っている。この結果、TR（内径0.8 mm、1.7 mm）とBRの反応速度を比較すると反応温度60℃の条件ではTR（内径0.8 mm、1.7 mm）の方が k_a の値はそれぞれ約250、300倍大きいことを明らかにしている。さらに、チューブ長さの最適化について検討している。同様にケン化反応速度を速度解析し、 k_a はチューブの長さ、すなわちチューブ内壁面積に比例することを明らかにしている。このことはケン化反応の拡散律速過程にチューブ内壁が深く関わっているとの考えを支持している。これは疎水性チューブ表面にドデカン酸メチルの拡散層膜が生成し、この膜中をイオンが拡散するとして説明している。以上から、TRの特性は期待通り、非常に大きな見かけの拡散定数 k_a を有する優れた反応器であり、代表的2液相系反応であるドデカン酸メチルの水酸化ナトリウムによるケン化反応に対し、従来法に比べ250-300倍の速度加速効果を有することを明らかにしている。また、この大きな k_a はチューブの大きな内壁比表面積（単位反応液当たり）に起因すると結論付けている。

二章では、TRの特性について、その詳細を調べている。モデル反応として、異なる炭素数のエステルのケン化反応および水酸化カリウムによるケン化反応を採用している。基質として、ドデカン酸メチルおよびドデカン酸メチル、オクタン酸メチルを用いている。このケン化反応速度測定において、レイノルズ数および生成物である石鹼がケン化反応速度に及ぼす影響を避けるため、反応初期のケン化反応速度を測定している。測定に当たっては、流速を一定（レイノルズ数を一定）にした条件で、チューブの長さを調節することにより反応時間を短縮し、初期反応速度を得ている。この結果、優れた反応器TRの大きな k_a はチューブ内壁表面積以外に基質エステルの粘度および拡散するイオン半径の関数であることを明らかにしている。また、これら2液相系

ケン化反応の律速過程はOH⁻の拡散過程でなく、水和Na⁺および水和していないK⁺がエステル拡散層を拡散する過程であると結論づけている。さらに、原料エステルの粘度が分かればTRにおけるケン化反応時間を予測することが可能で、異なるエステル原料のケン化反応に対してもTRが効果的であることを明らかにしている。

三章では、工業的に採用されている条件下におけるTRの特性を調べている。モデル反応として、実用の石鹼製造において採用されているアルコールの添加条件下におけるドデカン酸メチルのケン化反応を採用している。ケン化反応速度は第二章と同様に反応初期速度を測定し、第一章と同様に反応速度解析を行っている。エタノールあるいは、1-プロパノール、1-ブタノールの添加条件下において、そのケン化反応速度は前記Nernstの拡散速度式に従うこと、アルコールの添加によりケン化速度が著しく促進されること、その促進効果の順はエタノール<1-プロパノール<1-ブタノールの順に増大することを明らかにしている。この因子として、拡散定数 D を第二章で述べた各種脂肪酸エステルの D vs $1/\eta$ のプロットから求め、次に D を上記Nernstの拡散速度式へ代入し、拡散層の膜厚 δ を求めている。この時、Nernstの拡散速度式に存在する接触界面の面積項 S はTRの疎水性チューブの内壁表面に広がるエステル拡散層膜の面積であるので、チューブの内壁の面積である40 cm²と等しいと近似して、拡散層の膜厚 δ を見積もっている。この結果、このアルコール添加効果はエステル拡散層膜厚の減少に起因すると説明している。以上からTRの大きな k_a はアルコール存在下において、さらに増大し、その増加はエステル拡散層膜厚の減少に起因するためと結論付けている。また、TRは工業的に採用されているアルコールの添加条件下においても有効であることを明らかにしている。

四章では、非常に大きな見かけの拡散定数を有するTRの有効性を工業的の石鹼製造に対して実証するため、工業的に一般に広く採用されている原料およびその配合組成の他、新規エコ原料油脂を使用して、TRによる石鹼製造を行っている。油脂としては、動物性油脂（牛脂）およびこの動物性油脂（牛脂）の一部を、植物性油脂（パーム油および新規エコ原料米ぬか油）で代用した原料を使用して、TR有用性の実証を試みている。まず、TRを用いて石鹼を作製した場合、ケン化反応終了の目安となる反応液のpHが11.0-10.0になる反応時間は、BRの場合より短縮でき、いずれの油脂においても、TRでは従来法の所要ケン化反応時間を1/4に短縮できる。次に、これらの石鹼について、市販品に適用される主要7項目の評価試験を行い、市販品と比較検討している。その結果、得られた石鹼は主要7項目の規格に全て合格することを明らかにしている。さらに、市販品と同等の品質であることも確認している。以上から、TRの大きな k_a は石鹼製造プロセスにおいても発揮され、工業的製造プロセスに適用できることが実証している。

平成21年1月26日開催された大学院総合理工学研究科博士論文審査・公聴会において、審査を終了し最終試験に合格した。

この公聴会での討論および審査員による審査の結果、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値のあるものと判定した。