報 文

MR 型強酸性イオン交換樹脂を用いたエステル化反応

清水 正一・石井 一美・平井長一郎

日本大学生産工学部工業化学科 (千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Esterification Catalyzed by Macroreticular Ion Exchange Resin in Strong Acid Form

Shoichi SHIMIZU, Kazumi ISHII, and Choichiro HIRAI

Department of Industrial Chemistry, College of Industrial Technology,
Nihon University (2-1, Izumi-cho 1-chome, Narashino-shi, Chiba)

The esterification of *n*-fatty acids with 1- and 2-butanols catalyzed by macroreticular sulfonated ion exchange resin has been studied in a batch reactor. The reaction was first-order in concentration of fatty acid over the range of experimental conditions.

From the results summarized in Figs.-2 and 3, it was determined that neither bulk diffusion nor pore diffusion is a limiting step in the reaction.

The results of Fig.-4 show that in the esterification with 1-butanol catalyzed by the ion exchange resin the carbon number of fatty acid influences significantly the reaction rate, in other words the ion exchange resin as catalyst has selectivity. However, as may be seen in Fig.-5, in the esterification with 2-butanol the selectivity of the catalyst was not recognized. The above results are explained by introducing the assumption that the reaction with 1-butanol is catalyzed by the hydrophobic proton and the matrix-bound $\text{-SO}_3\text{H}$ groups, the reaction with 2-butanol is catalyzed by the hydrophobic proton and hydrated proton in the resin matrix.

1 結 言

イオン交換樹脂は立体的な網目構造をもつ重合体であり、その骨組みのところどころに交換に関与するイオン化した交換基をもっている。このようなイオン交換樹脂が極めて多くの酸塩基触媒反応に対して有効に働くことが古くから見いだされており、強酸性陽イオン交換樹脂をエステル化反応の触媒に用いた例もすでに多数報告されている。その中で、反応速度に関する研究^{1)~7)}もいくつかある。例えば、1948年に Levesque ら⁴⁾は、粒径の異なるフェノールスルホン酸樹脂を触媒として、オレイン酸と1-ブタノールのエステル化反応を行い、その反応速度定数が反応物の単位重量当たりの触媒の表面積(樹脂粒を球体と見なして求めた値)に直接比例することから、この反応においては樹脂粒の表面が、またはその近くの交換基だけが効果的な触媒として働くことと推定している。また、1965年に Bochner ら⁵⁾は、メタノールとサリチル酸との反応にダウエックス 50 W×8 を用いて、種々の条件のもとでのエステル生成量の違いをガスクロマトグラフを用いて検討し、その結果を Langmuir-Hinshelwood 機構における表面反応律速の速度式を用

いて説明し、良く一致するとしている。しかし、これらはいずれもゲル型強酸性イオン交換樹脂を触媒としたものであり、MR^{注1)}型のものを触媒として用いた例はエチルアセタートのエステル基交換反応⁸⁾、2-メチル-2-プロパノールの脱水反応^{9)~11)}などに若干見られる程度で、エステル化反応においてはほとんど見当たらない。それゆえ、筆者らは樹脂触媒として MR 型で $\text{-SO}_3\text{H}$ 基を有するアンバーリスト 15 を用い、炭素数の異なる5種類の *n*-脂肪酸と1-ブタノールまたは2-ブタノールとのエステル化反応を行い、その反応速度を測定した。これと硫酸触媒を用いた時の反応速度との比較を行った結果、硫酸触媒にはみられない樹脂触媒の選択性が認められたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 触媒

アンバーリスト 15 はオルガノ株式会社製のものを JIS 標準ふるいを用いて4種類に分別し、これを常法にしたがって活性化して使用した。総イオン交換容量は 0.2 N NaOH 水溶液に浸す方法によって測定した。諸

注1) Macroreticular

Table-1 Characteristics of amberlyst-15 used for experiments.

Amberlyst-15	Particle size		Water content (%)	Total ion exchange capacity (meq/g dry resin)
	(mm)	(mesh)		
(a)	0.84~1.00	18~20	4.08	4.88
(b-1)	0.59~0.84	20~28	4.13	4.93
(b-2)	"	"	5.05	5.03
(c)	0.42~0.59	28~40	4.25	4.96
(d)	0.25~0.42	40~60	4.10	4.91

性質を **Table-1** に示す。

硫酸は和光純薬 JIS 特級品で公称純度は 97% である。

2.2 試薬

本実験に用いた酪酸、ヘキサン酸、オクタン酸は市販試薬特級品で、ラウリン酸、パルミチン酸は市販品をアセトン溶液中で低温再結晶法により処理して精製したものである。また、アルコールはいずれも市販品を再留して用いた。

2.3 反応速度の測定法

反応器は 100 ml の三つ口フラスコに水冷コンデenser 及びテフロン製マグネチックスターラーを備えたものである。これに、脂肪酸、アルコール及び内部標準物質の n -炭化水素と触媒であるアンバーリスト 15 または硫酸を決められた条件でとり、 $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保たれたオイルバス中において反応を行った。反応開始後、一定時間ごとに試料をマイクロシリンジで採取し、これをガスクロマトグラフに注入し、あらかじめ作成した検量線より生成したエステルのモル比を求め、この値から各反応時間における脂肪酸濃度を求めた。

2.4 GC の装置と測定条件

使用装置は TCD を備えた島津製作所製 GC-5 A 型で、分離管には Uniport HP (80~100 mesh) に 3% Silicone OV-17 を被覆し、内径 3 mm、長さ 1 m のガラスカラムに充てんしたものを使用した。検出器及び試料注入部温度はそれぞれ 250°C 、 240°C とした。また、カラム初期温度は反応に用いた脂肪酸の種類に応じて 40°C から 150°C の範囲で設定し、最終温度は 240°C とした。昇温は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行い、キャリアーガス流速はヘリウムガス $40\text{ml}/\text{min}$ とした。

3 結果及び考察

3.1 反応速度式の決定

アルコール大過剰で、触媒としてアンバーリスト 15 を用いた場合の反応速度式を決定するため、オクタン酸と 1-ブタノール及び 2-ブタノールのエステル化反応を行い、脂肪酸の初濃度と半減期の関係を調べ、その結果を **Fig.-1** (Exp. no. 1~9) に示した。1-ブタノール、

Fig.-1 Relationship between initial concentration of octanoic acid and half life of esterification catalyzed by amberlyst-15 (b-2); weight of catalyst=0.99 g, stirrer speed=400rpm.

2-ブタノールとも直線関係を示したので、この反応はベキ数型反応速度式で示されることが明らかとなった。また、これらの直線の傾きからこの条件下での反応速度は、脂肪酸濃度について一次として取り扱うことがわかった。

Gomzi ら⁷⁾の報告に従い、脂肪酸の樹脂への吸着が強いと仮定すれば、上記の結果は樹脂触媒を用いたこのエステル化反応に Langmuir-Hinshelwood 機構における表面反応律速の速度式を適用することは困難であることを暗示している。

アルコール大過剰で、硫酸触媒を用いた場合のオクタン酸と 1-ブタノール及び 2-ブタノールのエステル化反応も、**Table-2** の Exp. no. 22, 28 のデータから一次反応として取り扱うことが定変化率法¹²⁾によって確認された。よって、**Table-2** に反応条件を示した以後の実験は総べて一次反応と仮定し、脂肪酸濃度の対数と反応時間の関係を調べた結果、いずれも直線関係を示したので一次反応と決定した。また、その直線の傾きからそれぞれの反応の半減期を計算により求めた。

3.2 かくはん速度及び樹脂粒径の反応速度への影響

樹脂触媒を用いたエステル化反応において、かくはん速度が反応速度へどの様に影響を与えるかを調べるため **Table-2** の Exp. no. 11, 14, 17 に示した条件で反応を行い、結果を **Fig.-2** に示した。かくはん速度が変化してもそれぞれの反応速度には違いが認められない^{5), 6)}。したがって、この反応は樹脂粒周囲の液体境界膜における反応物の拡散速度に支配されておらず、外部拡散律速領域にないことを示している。

次にこの反応が樹脂細孔内における反応物の拡散速度に支配されているかどうかを明らかにするため、粒径の異なる樹脂を用い **Table-2** の Exp. no. 10~13 の条件で反応を行った。これらの反応においてかくはん速度を 100 rpm としたのは、反応中に樹脂粒が碎けるのを避けるためである。実験に用いた粒径の異なる樹脂が同一

Table-2 Reaction conditions* of exp. no. 10 to 30.

Exp. no.	<i>n</i> -Fatty acid ^(f) × 10 ⁻³ (mol)	Alcohol (mol)	Catalyst	Stirrer speed (rpm)
10	C ₈ 5.01	1-BuOH 0.200	Amb. ^(a) 1.01(g)	100
11	C ₈ 5.02	"	Amb. ^(b-1) 1.00(g)	"
12	C ₈ 5.03	"	Amb. ^(c) 1.00(g)	"
13	C ₈ 5.04	"	Amb. ^(d) 1.00(g)	"
14	C ₈ 5.01	"	Amb. ^(b-1) 1.00(g)	250
15	C ₄ 5.01	"	"	400
16	C ₆ 5.00	"	"	"
17	C ₈ 5.01	"	"	"
18	C ₁₂ 5.01	"	"	"
19	C ₁₆ 5.01	"	"	"
20	C ₄ 5.02	"	H ₂ SO ₄ ^(e)	"
21	C ₆ 5.00	"	"	"
22	C ₈ 5.01	"	"	"
23	C ₁₂ 5.00	"	"	"
24	C ₁₆ 5.01	"	"	"
25	C ₈ 4.80	2-BuOH 0.200	Amb. ^(b-2) 0.99(g)	"
26	C ₁₂ 4.82	"	"	"
27	C ₁₆ 4.96	"	"	"
28	C ₆ 5.07	"	H ₂ SO ₄ ^(e)	"
29	C ₁₂ 5.00	"	"	"
30	C ₁₆ 5.01	"	"	"

(a)~(d): Amberlyst-15 (see **Table-1**) (e): 0.03 wt% sulfuric acid(f): C₄: Butyric acid, C₆: Hexanoic acid, C₈: Octanoic acid, C₁₂: Lauric acid, C₁₆: Palmitic acid* 0.001 mol of *n*-hydrocarbon (C₄ and C₆: Tetradecane, C₈: Hexadecane, C₁₂ and C₁₆: Icosane) was used as internal standard. **Fig.-2** Effect of agitation. **Fig.-3** Effect of catalyst particle size.

橋かけ度は約 20% と公表されていることから、このエステル化反応においてもマクロポア表面の -SO₃H 基だけが有効な触媒となりうると推測される。これは上記の細孔内拡散は律速でないという結果と、アンバーリスト 15 の細孔(マクロポア)径¹³⁾と脂肪酸の大きさの関係からも支持されるものである。

の内部表面積を有するとすれば、細孔内拡散律速の場合は粒径の大きいもの程拡散の行程が長くなり(見掛けの)反応速度は減少するはずである。結果は **Fig.-3** に示される様に樹脂粒径の影響は認められない^{5), 6), 8)}。このことから、脂肪酸が樹脂細孔内へ拡散する段階は律速でないことが理解される。

MR 型イオン交換樹脂はミクロポアとマクロポアを有し、その橋かけ度が約 20% 以上ではマクロポア表面の -SO₃H 基だけが有効な触媒となりうることが明らかになっている⁸⁾。本実験に用いたアンバーリスト 15 の

3・3 脂肪酸の炭素数の反応速度への影響

樹脂触媒を用いたエステル化反応において、脂肪酸の炭素数が反応速度へどのような影響を及ぼすかを調べ、これと硫酸触媒を用いた場合とを比較検討するため **Table-2** の Exp. no. 15~30 に示した条件で反応を行った。結果を **Fig.-4, 5** に示した。1-ブタノールを用いた場合、硫酸触媒では脂肪酸の炭素数が変化しても反応速度には変化が見られないのに対し、樹脂触媒では脂肪酸の炭素数の増加にしたがって反応速度は直線的に減少することが認められた。2-ブタノールを用いた場合は硫酸触

媒、樹脂触媒とも反応速度に変化が認められなかった。このようなアルコールの $-OH$ 基の立体的位置の違いによる樹脂の触媒効果の変化は、その立体的位置がそれぞれの反応における有効触媒種に影響を与えていると考えられる。この反応系における触媒種として、(I) 固定イオン ($-SO_3^-$) からある程度離れ、水和されてないプロトン (H^+)、(II) 樹脂母体に結合したマクロポア表面の $-SO_3H$ 基 (固定イオンと対イオンに解離はしているが対イオンの可動性は低い)、(III) $-SO_3H$ 基が水和することによって生ずるヒドロニウムイオン (H_3O^+)¹¹⁾ の三

Fig. 4 Relationship between carbon number of fatty acid and half life of esterification with 1-butanol.

Fig. 5 Relationship between carbon number of fatty acid and half life of esterification with 2-butanol.

つが考えられる。(I) のプロトンの存在は、疎水性ミセル中でヒドロキサマートアニオンは対イオンから隔離され、水和も受けない裸のイオンとなるという Tabushi らの報告¹⁴⁾からも支持されると考えられる。これらの触媒種がそれぞれの反応に対して有効に働くためには、脂肪酸分子とアルコール分子が共にその触媒種に接近できなければならない。ところが、2-ブタノールではその立体的障害から (II) のマクロポア表面の $-SO_3H$ 基へ接近することは困難であると推測される。したがって 2-ブタノールを用いた場合、三つの触媒種のうち (I) と

(III) だけが有効に働き、そのため均一系触媒 (硫酸) と同様な結果を示すものと推論される。これに対し、1-ブタノールを用いた場合、三つの触媒種とも有効に働くが、その活性の違いから (I) と (II) が支配的と考えられる。また、この反応は前述した様に Langmuir-Hinshelwood 機構における表面反応律速領域にはないと考えられることから、脂肪酸の炭素数により樹脂触媒の選択性が現れるのは樹脂細孔 (マクロポア) 内の脂肪酸が触媒種へ接近する段階、言い換えれば (I) の水和されていないプロトンと会合する段階及び (II) のマクロポア表面の $-SO_3H$ 基へ吸着する段階に起因すると考えられる。具体的には、それぞれの脂肪酸が水和されていないプロトンと会合する速度及びマクロポア表面の $-SO_3H$ 基へ吸着する速度が異なるか、またはその速度に変化がないとすれば、脂肪酸の炭素数の増加につれて吸着することのできる $-SO_3H$ 基の数が減少すると推論される。しかし、どちらの因子が実際の反応において支配的かは今後の検討が必要と思われる。

4 総 括

- 1) アルコール大過剰の条件で、アンバーリスト 15 を触媒として用いたエステル化反応 (5 種類の n -脂肪酸と 1-ブタノール及び 2-ブタノールの反応) の速度は脂肪酸濃度について一次である。
- 2) かくはん速度及び樹脂触媒の粒径は反応速度へ影響を与えない。
- 3) 1-ブタノールを用いたエステル化反応では、脂肪酸の炭素数の変化により樹脂触媒の選択性が現れる。
- 4) 反応に用いたアルコールの $-OH$ 基の立体的位置により樹脂の触媒効果は変化する。

本研究を行うに当たり実験に協力された、狩野由二郎、勝野満、小松俊夫の諸氏に深謝する。(昭和 56 年 4 月 6 日受理)

文 献

- 1) D.I. Saletan, R.R. White, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **48** (4), 59 (1952)
- 2) S. Sussman, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1228 (1946)
- 3) F. Andreas, *Chem. Tech. (Berlin)*, **11**, 2408 (1959)
- 4) C.L. Levesque, A.M. Craig, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 96 (1948)
- 5) M.B. Bochner, S.M. Gerber, W.R. Vieth, A.J. Rodger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 314 (1965)
- 6) R. Tartarelli, G. Stoppato, F. Morelli, A. Lucchesi, M. Giorgini, *J. Catal.*, **18**, 219 (1970)
- 7) Z. Gomzi, S. Zrnčević, *Croat. Chem. Acta*, **53** (1), 25 (1980)
- 8) O. Rodriguez, K. Setinek, *J. Catal.*, **39**, 449 (1975)
- 9) B.C. Gates, J.S. Wisnouskas, H.W. Heath, Jr., *J. Catal.*, **24**, 320 (1972)
- 10) H.W. Heath, Jr., B.C. Gates, *AIChE J.*, **18**, 321 (1972)
- 11) B.C. Gates, W. Rodriguez, *J. Catal.*, **31**, 27 (1973)
- 12) 鍵谷 勤, “化学反応の速度論的研究法 (上)”, 化学同人 (1970) p. 67
- 13) K.A. Kun, R. Kunin, *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 1457 (1967)
- 14) I. Tabushi, Y. Kuroda, S. Kita, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 643