相間移動触媒が第3相を形成するときの有効利用[†]

井土忠厚・山口 健・山本貴信・後藤繁雄

名古屋大学工学部 分子化学工学科^{††}

緒 言

相間移動触媒は一般に液体であり、これを固定化すると反復利用等が可能となって工業操作に適した触媒となるが、その活性は著しく低下する。以前我々は相間移動触媒としてのポリエチレングリコールを、一定量のメタノールを加えることにより水相と有機相の間に中間相として分離させ、活性を低下させることなく反復利用する方法を示した¹⁾。今回は、より一般的な相間移動触媒であるホスホニウム塩およびアンモニウム塩について同じような使用方法を検討したところ、溶媒にドデカンを使用し水相の反応物を一定濃度以上にすると、分子量508以下の相間移動触媒は第3相としての中間相を形成し、その触媒活性は、通常の相間移動触媒として使用するよりも高いことを見いだした²⁾。そこで本研究では、そのようにして形成する中間相の反復使用の可能性を調べた。更にこの相が静置状態では水相と有機相の間に位置することを利用して、この相によって水相と有機相を分離したまま両相に溶解している反応物を反応させることを試みた。このような方法は、反応物、生成物が加水分解を受ける多くの反応³⁾に有用である。

ドデカン溶媒中の塩化ベンジル（有機相）の塩素と水相中の臭素イオンとのハロゲン置換反応を行った。先の²⁾中間相の触媒活性を調べた硫化ベンジルの生成反応では、触媒活性が高すぎ少量の触媒で良く、分離が困難であった。そこで活性が低く、多量の触媒を必要とし、相分離が容易な本反応を選んだ。

実験方法

触媒には先の研究²⁾で最も活性が低かった臭化ヘキサデシルトリ-*n*-ブチルホスホニウムのみを使った。この触媒は、後に Fig. 3 で示すように水相の臭化カリウム濃度が飽和の時のみ安定な中間相を形成した。この時の中間相の密度 ρ_{mid} は 469 kg/m^3 であった。臭化カリウム濃度が飽和濃度より小さいと触媒は中間相を作らず、

通常の相間移動触媒として作用する。有機相であるドデカン基準の塩化ベンジル濃度 $C_{A,0}$ はすべて 148 mol/m^3 の一定で行い、反応温度は 50°C を基準とした。

反応速度と繰り返し実験 実験装置、方法および試薬は先の硫化ベンジル生成反応²⁾と同じである。一定体積のドデカンと所定量の臭化カリウムを含む水溶液および触媒を混合した後、塩化ベンジルを加え反応を開始した。一定時間毎に有機相中の塩化ベンジルと臭化ベンジルの濃度 $C_{A,\text{org}}$, $C_{R,\text{org}}$ をガスクロマトグラフ（充填剤 PEG-20M, 80 cm 温度 353 K）で測定した。得られた結果は $y_{A,\text{org}} (= C_{A,\text{org}}/C_{A,0})$ 対 t で整理した。

繰り返し実験は、上記反応速度の測定を終了後、攪拌を停止して3相に分離し、生成物を含む有機相のみを抜き出し、抜き出した量と同じ量のドデカンを入れ再び攪拌した後、反応物を入れて反応を開始した。

有機相と水相を分離した状態における反応 ドデカン、触媒および KBr の飽和水溶液を攪拌した後静置すると、液は有機相、水相、および触媒からなる中間相に分離し、中間相は有機相と水相の間に位置する。そこで、通常の攪拌は行わず3相に分離したまま、超音波を使って有機相と中間相（触媒）および中間相と水相の間の接触効率を高め、反応を促進させた。反応器は内径 2.4 cm、厚さ 0.15 cm、高さ 6.5 cm、のガラス製の秤量瓶で超音波発振装置付き恒温相（ヤマト科学社製）に設置した。有機相、水相および触媒からなる混合液を反応器にいれ攪拌した後3相に分離し、超音波を周波数 47 kHz、出力 100 W で作動させ有機相と水相が接触していないことを確かめた後、反応物を最上部にある有機相に加え反応を開始した。所定時間毎に有機相中の反応物、生成物の濃度を測定したが、反応中有機相と水相は接触せずかつ温度も一定に保たれた。

結果および考察

速度式 有機相、中間相および水相の存在する反応器において、反応物 (A) は水相には溶けず、反応は中間相（触媒相）で起き、その速度は中間相中の反応物濃度に比例するとすると次式が得られる²⁾。

[†] 1994 年 10 月 6 日受理；化学工学会浜松大会（静岡，1992 年 11 月）にて発表

^{††} 〒 460-01 名古屋市中種区不老町

Fig. 1 Effect of ω on reaction rate

$$y_{A,org} = \frac{K_A V_{org}}{K_A V_{org} + V_{mid}} \exp(-k_{obs} \omega t) \quad (1)$$

$$k_{obs} = \frac{k_{A, mid} V_{org}}{K_A V_{org} + V_{mid}} \quad (2)$$

ここで、 $K_A = C_{A,org}/C_{A,mid}$ は反応物の有機相と中間相の間の分配係数、 ω は有機相基準の触媒濃度、 V_{mid} は中間相の体積で、先に示した中間相の密度 ρ_{mid} 及び触媒の分子量 508 g/mol から

$$V_{mid} = 0.508(V_{org}/\rho_{mid})\omega \quad (3)$$

であり、有機相の体積が一定の時、触媒量に比例する。中間相ができず $V_{mid} = 0$ の時には、通常の相間移動触媒反応となり Eq. (1) は次式となる。

$$y_{A,org} = \exp(-k_{obs} \omega t) \quad (4)$$

反応速度 触媒が中間相を形成する飽和水溶液濃度 $\xi_{aq} = 1.0$ で、触媒濃度 ω を変化させて反応を行った。結果を Eq. (1) に基づき $\ln y_{A,org}$ 対 t でプロットし Fig. 1 に示す。傾きが k_{obs} であり、 $t=0$ における切片は $K_A V_{org}/(K_A V_{org} + V_{mid})$ に相当する。この切片の値は 1 より小さく、触媒が中間相を形成していることがわかる。 ω の増加に伴って、その切片が小さくなっているのは Eq. (3) により中間相の体積 V_{mid} が増加しているためである。実験方法で示した $\xi_{aq} = 1.0$ における中間相の密度 ρ_{mid} と切片の値から分配係数 $K_A = 1.05$ が得られた。また、 $\ln y_{A,org}$ 対 t も直線になっており、Eq. (1) の妥当性を示している。その傾きと Eq. (2), (3) から $k_{A, mid} = 2.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{cat} \cdot \text{s})$ を得た。図中の実線

Fig. 2 Effect of ξ_{aq} on reaction rate

はこれらの値を使って求めた計算値である。

触媒が中間相を形成しない飽和濃度より小さいところで、水相濃度 ξ_{aq} を変化させて反応を行った。結果を Fig. 2 に示す。いずれの濃度でも $t=0$ における切片の値は Fig. 1 と異なり、1.0 となった。これは、これらの水相濃度では触媒は中間相を形成せず、通常の相間移動触媒として働いており、反応は有機相で起こっているためである。Fig. 2 のそれぞれの水相濃度の $y_{A,org}$ 対 t の傾きから得られる k_{obs} および先に Fig. 1 で同じ ω に対して得た k_{obs} の値を水相濃度に対してプロットして、Fig. 3 に示した。これより、 $\xi_{aq} = 0.86$ 以下では反応速度は、通常の相間移動触媒反応から予測されるように、水相濃度に比例して増加した。中間相を形成する $\xi_{aq} = 1.0$ では $\xi_{aq} = 0.86$ の速度と等しく、触媒が中間相となった場合にもその触媒活性は高く保たれることが分かった。また、 $\xi_{aq} = 1.0$ の速度が 0.86 以下のように水相濃度に比例していないのは、 $\xi_{aq} = 1.0$ では 0.86 以下とは異なり、反応が中間相で起こるためと考えられる。なお図の上側に示した $C_{R,org}/C_{R,0}$ の値は、先の研究と同じように²⁾、有機相に生成物 (R) を入れ反応実験と同じ操作をしてその濃度変化を測定した結果である。 $C_{R,org}/C_{R,0}$ の値は、触媒が中間相を形成する $\xi_{aq} = 1.0$ においてのみ 1 より小さくなっている。これは有機相にいた R が中間相に移動するためである。

反復実験 水相の臭化カリウム濃度を $\xi_{aq} = 1.0$ とし、水相対有機相の体積比 $\gamma = 0.2$ と 1.0 のそれぞれで

Fig. 3 $k_{A,obs}$ vs ξ_{aq}

反復実験を行った。結果を Fig. 4 に示すが、いずれの γ においても、1 回目と 2 回目の結果は一致した。従って中間相を形成した触媒は有機相に溶解しないと考えられる。なお、前報²⁾で述べたように、本研究で使用了触媒は親油性で有機相との分離に長時間必要とするため 2 回の反復実験しか行なわなかったが、親水性で有機相との分離が容易な触媒である臭化テトラ-*n*-ブチルホスホニウム (TBPB) について 8 回の反復実験を行った。この結果も Fig. 4 に示したが、1 回目と 8 回目の結果は良く一致している。しかし、触媒活性は低かった。

分離実験 $\xi_{aq} = 1.0$ の水溶液 10 cm³、ドデカン 10 cm³ および有機相基準で $\omega = 71.1$ の触媒を内径 2.4 cm の反応器に入れ攪拌、静置したところ中間相の厚さは 0.18 cm となった。超音波を発振させると、水相と中間相の間の界面には変化は認められなかったが、中間相と有機相の間には乱れが生じ、僅かの触媒が有機相に拡散するのが観察された。これは先の研究でも述べたように²⁾、本研究に使用した触媒は中間相を形成する触媒の中でも分子量が大きく親油性が強いためである。しかし、このために、水相と有機相が接触することはなかった。そこで、有機相に反応物を入れ反応を行った。Fig. 5 がその結果である。実線は同じ触媒濃度で攪拌しながら行った時に得られる結果をプロットしたものであるが、これに比べると速度は約 5 分の 1 になった。そこで反応温度を 70℃ にして行ったところ、50℃ で攪拌しながら行った時に得られた速度とほぼ同じ速度が得られた。従ってこの方法で、有機相中の反応物や生成物が水相と接触すると加水分解するような反応の場合に、有機相と水相を接触させることなく、反応温度を変化させること

Fig. 4 Repeated reactions with the same catalyst

Fig. 5 Reaction with no contacting organic phase with aqueous phase

により十分な速さで反応を行うことができる。なお、超音波発振を行わないと反応は全く起きなかった。

以上の結果より次のことが得られた。水相の反応物濃度を飽和にすると触媒は中間相を形成し、反応はこの中間相で起きる。中間相を形成している触媒は、有機相に溶けないため反復使用することができ、かつ静置すると

両者の中間に位置するので水相と有機相を接触させることなく反応させることができる。

Nomenclature

$C_{A,0}$ = feed concentration of benzyl chloride
in organic phase ($=m_{A,0}/V_{org}$) [mol/m³]
 $C_{A,mid}$ = concentration of benzyl chloride
in middle phase ($=m_{A,mid}/V_{org}$) [mol/m³]
 $C_{A,org}$ = concentration of benzyl chloride
in organic phase ($=m_{A,org}/V_{org}$) [mol/m³]
 $C_{R,0}$ = feed concentration of benzyl bromide
in organic phase ($=m_{R,0}/V_{org}$) [mol/m³]
 $C_{R,org}$ = concentration of benzyl bromide
in organic phase ($=m_{R,mid}/V_{org}$) [mol/m³]
 K_A = distribution coefficient of benzyl chloride
between organic phase and middle phase
($=C_{A,org}/C_{A,mid}$) [—]
 $k_{A,mid}$ = reaction rate constant defined by Eq. (2)
[m³/(mol-cat·s)]
 k_{obs} = observed reaction rate constant of first order
[m³/(mol-cat·s)]
 $m_{A,0}$ = feed mole of benzyl chloride [mol]
 $m_{A,mid}$ = mole of benzyl chloride in middle phase
[mol]
 $m_{A,org}$ = mole of benzyl chloride in organic phase
[mol]

m_{cat} = feed mole of catalyst [mol]
 $m_{R,0}$ = feed mole of benzyl bromide [mol]
 $m_{R,org}$ = mole of benzyl bromide in organic phase
[mol]
 n = number of repetition of reaction [—]
 T = reaction temperature [K]
 t = time of reaction [s]
 V_{aq} = volume of aqueous phase [m³]
 V_{mid} = volume of middle phase [m³]
 V_{org} = volume of organic phase [m³]
 $y_{A,org}$ = dimensionless concentration of benzyl
chloride in organic phase ($=m_{A,org}/m_{A,0}$) [—]
 γ = ratio of volume of aqueous phase to
that of organic phase ($=V_{aq}/V_{org}$) [—]
 ξ_{aq} = dimensionless concentration of potassium
bromide in aqueous phase [—]
 ρ_{mid} = density of middle phase [kg/m³]
 ω = concentration of catalyst based on
organic phase ($=m_{cat}/V_{org}$) [mol/m³-org]

Literature cited

- 1) Ido, T., M. Saiki and S. Goto : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 403–410 (1989)
- 2) Ido, T., K. Yamaguchi, H. Itoh and S. Goto : *ibid.*, **21**, 715–722 (1995)
- 3) Oda, R. : *Hyomen*, **17**, 635–665 (1979)

Effective Use of Phase Transfer Catalyst in a Third Phase

Tadaatsu Ido, Ken Yamaguchi, Takanobu Yamamoto and Shigeo Goto

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Key Word: Chemical Reaction, Phase Transfer Catalyst, Halogen Substitution, Repeated Use, Third Phase, Phosphonium Salt

Repeated use of a phase transfer catalyst was studied. The catalyst (hexadecyl tri-*n*-butyl phosphonium bromide) was concentrated in a third phase (referred to as a middle phase) which was developed between the organic phase and the aqueous phase. The middle phase was observed only when dodecane was used as an organic phase and the aqueous phase was saturated with potassium bromide. The middle phase could catalyze the substitution reaction of benzyl chloride with Br[−], the former was located in the organic phase and the latter in the aqueous phase. After the reaction was completed, the reaction mixture (organic phase) was removed and a new organic phase was charged. By this operation, the middle phase could be used

repeatedly.

A new operation method was investigated in order to avoid direct contact between the organic phase and the aqueous phase. The three phases were settled without stirring and the transfer of the reactants was promoted by ultrasonic waves through the interface of the phases. The middle phase catalyzed the reaction by this ultrasonic operation.

Fe(CO)₅ の気相熱分解におけるスケールアップの影響†

沢田善秋・景山芳輝・岩田政司*
原田茂久**・田崎 明***

三菱化学(株) 新素材研究所††

我々は先に Fe(CO)₅ の気相熱分解による鉄超微粒子の製法を提案し、連続安定生産を可能にした^{2,3)}。また、超微粒子生成機構について検討し、磁気記録用超微粒子の特性を支配する一次粒子径、二次粒子長さおよび粒子形状の制御方法を確立し^{4,5,6)}優れた磁気記録用超微粒子の作製を可能にした。本製法の工業化に際しては反応管をスケールアップした場合の問題点を明らかにしておく必要がある。本報では、1 インチおよび 2 インチの反応管を用いた場合の、一次粒子径、二次粒子長さおよび粒子形状への影響について報告する。

1. 実験方法

実験装置および実験手順は前報³⁾と同様であるが、反応管径を 1 インチから 2 インチに拡大し、この場合の最適運転条件について検討した。Table 1 に反応管寸法と代表的な操作条件を示した。本製法では、原料 Fe(CO)₅ を蒸発部に導き 95℃ にて蒸発させキャリアー窒素とともに予備分解部に導き、さらに一次希釈窒素を導入し 120℃ 付近で予備分解し、一部 Fe_m(CO)_n の形で主反応器に導く。主反応器では、2 重構造を持つコーン型ノズル³⁾の中心部より予備分解した原料ガスを導入しその周辺部より 420℃ の高温希釈窒素（主希釈窒素）を吹込み反応させる。その際、ノズル内での原料 Fe(CO)₅ の分解析出を防止するために、ノズルとコーンの間の環状部

に常温のシールド窒素を流した。反応熱を補給するために反応器外部から電気ヒーターを用い壁面温度を 350 ～ 600℃ に制御した。また、生成する粒子の形状を制御するためにヒーターの外側に設置したソレノイドコイルにより 0.05 ～ 0.15 T の直流磁場を印加した。

本プロセスでは、主反応器の原料供給ノズル近傍では、核発生・析出成長機構が支配的であり、反応器中・後段部においては凝集成長機構が支配的である⁹⁾。また、一次粒子径および二次粒子長さの制御因子としては、原料濃度、滞留時間、原料の予備分解率が効果的である。

2. 実験結果および考察

2.1 一次粒子径

本プロセスでは反応管壁での粒子付着を防止するため、反応熱の大半を主希釈窒素で与える方法をとっている。しかしながら反応温度を上げる際に主希釈窒素温度を上げるとノズル近傍での核発生数が増え、凝集あるいは析出成長の基本単位が小さいまま反応器後段へ送られるため一次粒子径が小さくなる⁹⁾。そこで補助熱源として反応管外壁から加熱する電気ヒーターを併用し、主希釈窒素温度を適切な範囲に抑える方法を採用している。

前報⁹⁾においては 1 インチ管を用いて主希釈窒素の温度を変化させた場合の粒子特性への影響を論じた。その際、主希釈窒素の流量と補助熱源である電気ヒーターからの供給熱は一定としていた。しかしながら反応管径を変え、滞留時間を一定にするには主熱源である主希釈窒素流量を管径の 2 乗に比例して変化させねばならず、それに対応して補助熱源である電気ヒーターからの熱量も異なるため、主希釈窒素温度のみで粒子特性を議論する

† 1994 年 10 月 13 日受理

†† 〒 510 四日市市川尻町 1000

* 鈴鹿工業高等専門学校 工業化学科

** (株) マイクロマグネティックス

*** 筑波大学 物理工学系