

# 高温高压水中における固体酸触媒反応の反応工学的解析

2010年3月修了 環境システム学専攻 086651 秋月 信

指導教員: 大島 義人 教授

Keywords: Sub- and supercritical water, Organic synthesis, Solid acid catalyst

## 1. 緒言

有機合成化学は我々の生活に欠かせない技術である。医薬品からポリマー材料まで、身の回りには有機化学製品があふれている。その一方、有機合成化学には、目的物性を得るためなら材料、手段を選ばないという目的至上主義があったことは否めない。このことへの反省から生まれた考え方がグリーンケミストリー<sup>[1]</sup>である。グリーンケミストリーでは危険性の高い物質は使わず、余計な廃棄物は排出しないことを目指す。これは環境リスク (=危険性×暴露量)に対して危険性からアプローチする、化学ならではのリスク低減手法であると言える。

グリーンケミストリーにおいて重要なトピックの一つが、有機溶媒からの脱却である。溶媒は反応場を均一にすることで反応制御を容易にするだけでなく、反応そのものに対しても溶媒効果と総称される役割を果たすため、有機合成反応には欠かせない。しかし、溶媒の大部分は人体に有害な、また環境負荷の大きい有機化合物であるため、新たな溶媒の利用が求められている。そこで注目を集めている反応場が、超臨界水を含む高温高压水である。有機合成反応場としての高温高压水の最大の特徴は、図1に示すように、温度と圧力の制御によって、溶媒物性を大幅かつ連続的に変化させることができる、調節可能溶媒であるということにある。このことは、高温高压水という単一の溶媒中で、様々な反応をそれに適した条件下で行うことができる可能性を意味する。この特徴を生かすことで、種々の有機溶媒を環境負荷の少ない水で代替できるのはもちろんのこと、溶媒選定の簡略化や、多種の溶媒が必要となるために複雑化していたプロセスの単純化などにつながると考えられる。

この高温高压水と固体触媒を組み合わせることで、さらなる反応の効率化に期待が持たれている。有機合成化学の最も基礎的な反応の一つ、酸・塩基触媒反応は従来 HCl や NaOH などの強酸存在下で行われ、装置の腐食など技術的な問題はもちろんのこと、高い環境負荷が問題となっている。このプロセスを、金属酸化物を代表とする固体酸・塩基触媒で置き換えることは環境指向型化学の一つの流れである。既往の研究<sup>[5]</sup>では高温高压水中においてプロピレンの固体酸触媒反応が検討され、金属酸化物触媒の利用によって反応が大幅に促進され、またその時の酸強度は  $K_w$  の影響を大きく受け、 $[H^+]_s \propto K_w^{0.45}$  となることが、実験と理論的な検討から報告されている。この結果は水の物性に応じて触媒表面状態が変化することを示したものであり、温度と圧力による水物性の制御を通じた、触媒表面反応の高度な制御の可能性を示している。しかし、高温高压水中での固体酸触媒反応の検討、特に水物性と表面反応の関係を検討した研究は非常に限られており、基礎的な知見の取得が望まれている。

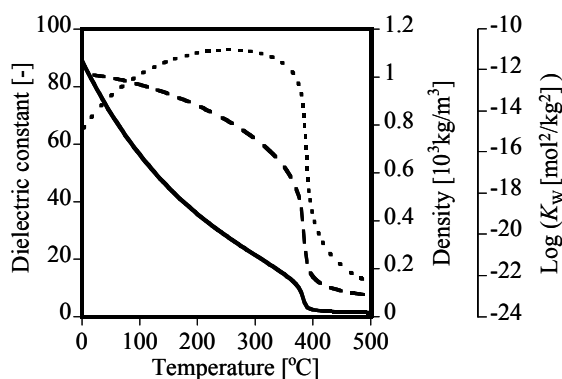


図1 25MPaにおける水物性と温度の関係 (実線: 比誘電率<sup>[2]</sup> 破線: 密度<sup>[3]</sup> 点線:  $K_w$ <sup>[4]</sup>)

## 2. 研究目的

本研究では、高温高压水の固体酸触媒反応に関する理解を深めることを目的とする。特に水の物性と固体表面反応の関係性に着目し、反応工学的手法を通して両者の関係を定量的に明らかにした。具体的には  $TiO_2$  を固体酸触媒とし、高級オレフィンである1-オクテン(C8)の酸触媒反応を検討した。

### 3. 実験方法

実験は図 2 に示す固定床管型流通式反応装置を用いて行った。触媒には粒径 0.5 ~ 0.7 mm の顆粒状の  $\text{TiO}_2$  を用いた。なお、結晶構造は XRD 測定結果からはぼルチル型であり、反応前後で変化しないことを確認している。BET 比表面積は  $12.3 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。反応条件は温度 250 ~ 450 °C、圧力 25 MPa、反応基質初期濃度 0.10 mol/L とした。生成物分析は GC-FID および GC-MS を用いて行った。

### 4. 実験結果

#### 4.1 生成物と反応経路

標準物質との保持時間の比較(GC-FID)とマスペクトル(GC-MS)から、1-オクテン酸触媒反応の生成物は直鎖の C8 オレフィンである 2-, 3-, 4-オクテン(cis-, trans-)と C8 の第 2 級アルコールである 2-, 3-, 4-オクタノールの計 6 種(異性体を含めて 9 種)であることがわかった。生成物から推察される反応機構を図 3 に示す。

#### 4.2 反応の温度依存性

1-オクテン酸触媒反応の反応温度依存性について検討を行った。図 4 に転化率の温度依存性を無触媒系との比較の形で載せる。無触媒系においては臨界温度近傍で極大を持つ、特徴的な温度依存性を示した。これは、 $K_w$  の温度依存性を受けた結果であると考えられる。一方、 $\text{TiO}_2$  系においては傾向が大きく異なり、臨界温度付近までは無触媒系に近い傾向を示すものの、臨界温度( $T_c = 374 \text{ }^\circ\text{C}$ )以上で急激に転化率が上昇している。この傾向は臨界温度付近で支配的な反応が変化している可能性を示している。

#### 4.3 反応の水密度依存性

圧力を変化させることにより、水密度依存性について検討を行った。図 5 に各温度における 1-オクテン転化率の水密度依存性を示す。密度が小さい領域では密度の増加と共に転化率が減少する傾向を示した。一方、密度が  $300 \text{ kg/m}^3$  程度になると傾向が変わり、それより高い密度領域では密度の増加と共に転化率が増加した。このことから、水の密度は固体酸触媒反応に大きな影響を与える物性であり、促進と抑制のどちらの効果を持つかは密度領域によって異なることが明らかになった。

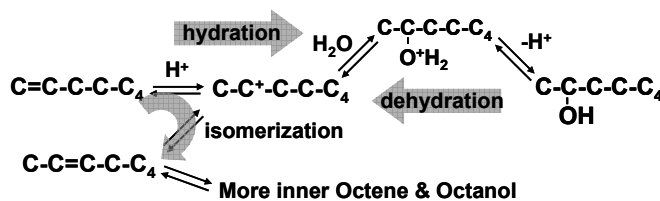


図 3 予想される反応機構

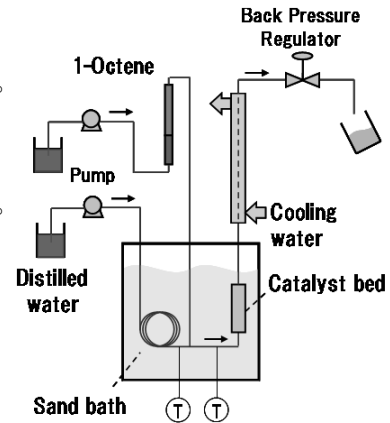


図 2 反応装置図

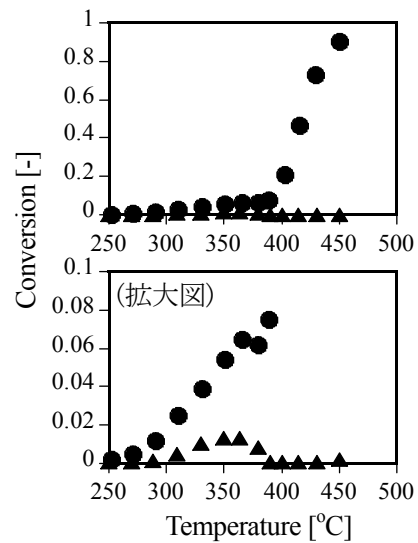


図 4 転化率の温度依存性  
(●:  $\text{TiO}_2$  系、▲: 無触媒系)

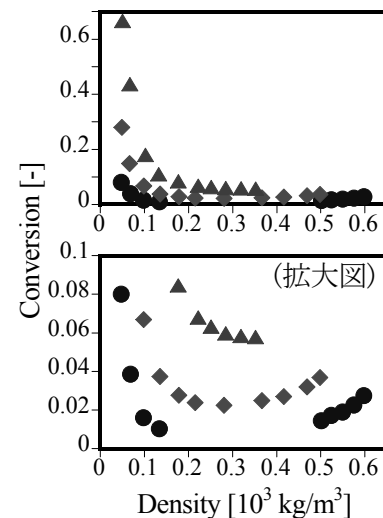


図 5 転化率の水密度依存性  
(●: 365 °C、◆: 390 °C ▲: 410 °C)

## 5. 触媒反応機構の考察

1-オクテンの初期反応から、高温高压水中での固体触媒反応について議論を行う。反応初期においては、図6に示した反応が支配的と考えられる。各反応が基質に一次であると仮定し、速度定数を  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  とすると、実験的に求めることができる 1-オクテン転化率 ( $X_{1\text{-Octene}}$ )と 2-オクタノール収率 ( $Y_{2\text{-Octanol}}$ )は以下の式で表される。

$$X_{1\text{-Octene}} = 1 - e^{-(k_1+k_2)W/F} \dots(1)$$

$$Y_{2\text{-Octanol}} = \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} \left( -e^{-(k_1+k_2)W/F} + e^{-k_3W/F} \right) \dots(2) \quad \left[ \begin{array}{l} W: \text{触媒充填量[g]} \\ F: \text{体積流量[cm}^3/\text{s]} \end{array} \right]$$

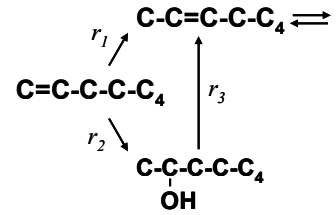


図6 1-オクテンの初期反応

速度定数  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  をパラメータとし、(3)(4)式を実験値に Fitting することで各速度定数が求まる。図7に各 Fitting 結果を示すが、いずれの温度においても反応をうまく再現出来ていることがわかる。

求めた速度定数のアレニウスプロットを図8に示す。異性化と水和の速度定数は同程度である一方、脱水はそれより2オーダー程度大きいことがわかる。また特に臨界温度付近で傾きが変化しており、これは反応の変化を示している。ここで、臨界温度付近ではイオン積、密度といった水の物性が大きく変化することに着目し、触媒反応機構のモデル(図9)を提案した。

まず触媒表面には金属酸化物自身が持つ酸点が存在するため、そこに吸着して起こる反応を考える。この機構をAとする。機構Aにおいて水は基質と競争吸着するため、水物性である水の密度は負の影響を与える。一方、特に水が多く存在する状態の酸触媒表面では、水が解離してプロトンが生じると考えられる。このプロトンと基質が反応する機構をBとする。機構Bでは既往の研究<sup>[5]</sup>より、水物性である  $K_w$  が  $[H_s^+]$  濃度に 0.45 次で影響する。それぞれの機構を図9に模式的に示す。高温高压水中の酸触媒反応では水物性変化に応じて、機構 A、B のうち支配的な機構が連続的に変化していると考え、各反応速度を定式化する。

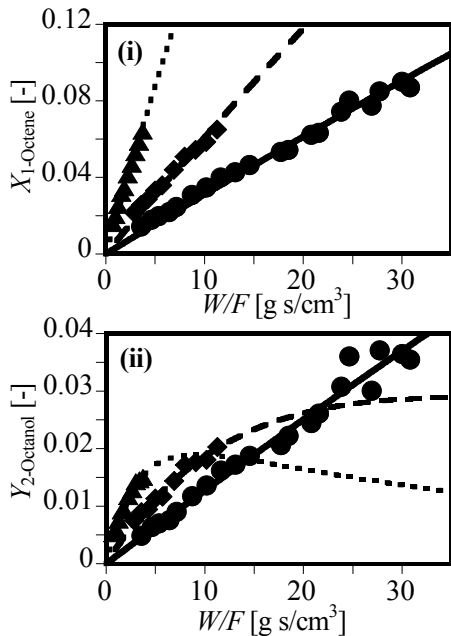


図7 Fitting 結果

i: 1-オクテン転化率 ii: 2-オクタノール収率  
実験値: ●: 330 °C ◆: 380 °C ▲: 400 °C

計算値: 実線: 330 °C 破線: 380 °C 点線: 400 °C

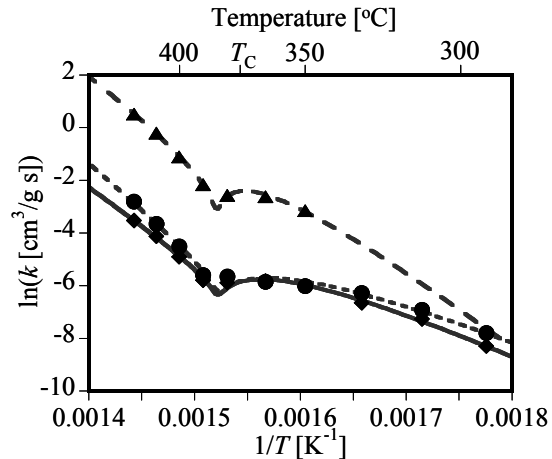


図8 アレニウスプロット

実験値: ●:  $k_1$  ◆:  $k_2$  ▲:  $k_3$  Fitting 値: 点線:  $k_1$  実線:  $k_2$  破線:  $k_3$

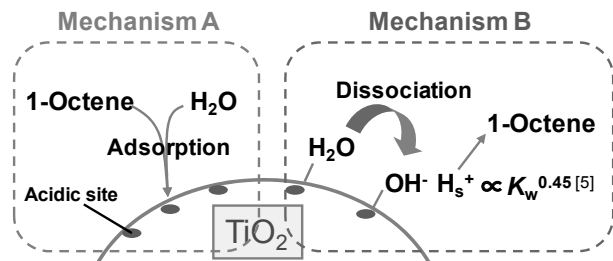


図9 触媒反応機構の模式図

機構 A については固体触媒反応で一般的な Langmuir 吸着モデルを考え、反応律速として解き、機構 B については多量の水が存在するためバルク反応と同じような反応になると考え、プロトンが付加する過程が律速と仮定して解く。高温高压水中では、両機構が連続的に変化していると考えられるため、速度はそれぞれの和で表され、例えば二重結合異性化の速度  $r_1$  は以下の式で表される。

$$r_1 = k_{1A} \frac{C_{1\text{-Octene}}}{C_{\text{Water}}} + k_{1B} K_W^{0.45} C_{1\text{-Octene}} = \left( \frac{k_{1A}}{C_{\text{water}}} + k_{1B} K_W^{0.45} \right) C_{1\text{-Octene}} \dots (3)$$

基質の一次反応と仮定したときの速度定数  $k_1$  は、機構 A に関わる第1項と機構 B に関わる第2項から成り立っていることがわかる。同様に  $k_2, k_3$  は以下の式で表される。

$$k_2 = \frac{k_{2A}}{C_{\text{water}}} + k_{2B} K_W^{0.45} \dots (4) \quad k_3 = \frac{k_{3A}}{C_{\text{water}}^2} + k_{3B} K_W^{0.45} \dots (5)$$

両機構の各速度定数( $k_A, k_B$ )の活性化因子  $A$  及び活性化エネルギー  $E$  をパラメータとして、アレニウスプロットに Fitting を行った結果を図 8 に示す。また、各 Fitting パラメータを表 1 に示した。 $k$  の変化を非常に良く再現出来ていることがわかる。ここで 1-ヘキセン(C6)の異性化の活性化エネルギーは、典型的なブレンステッド酸触媒である Amberlyst 15 を用いた場合、90 kJ/mol 程度になることが報告されている<sup>[6]</sup>。本系において対応する、機構 B による異性化の  $E$  は 129 kJ/mol と比較的近い値を示しており、活性化エネルギーとして妥当な値が得られていると考えられる。

ここで各反応速度定数の第1項、第2項が占める割合は、ある条件下の反応に対して機構 A と B のどちらが支配的かを示す値である。例として異性化反応における機構 A、B の寄与割合の、温度及び水密度依存性を図 9 に示す。温度変化に対しては臨界温度近傍で機構 A と機構 B の支配が急激に変化しており、水密度変化に対しては大幅だが連続的に機構が変化している。このように、温度・圧力制御によって反応機構を調整できることが出来ることが示された。

## 6. 結言

高温高压水中における 1-オクテンの固体酸触媒反応を反応工学的に検討し、水の物性と触媒表面の酸性質との関係性を定量的に議論した。高温高压水中の固体酸触媒表面では、A: 触媒表面酸点による反応と B: 水が解離したプロトンとの反応の 2 つの機構が平行して起きており、水の物性に依りて支配的な反応が連続的に変化することが示された。これは温度・圧力による水の物性を制御により、固体酸触媒の酸強度に加えて酸性質も制御できることを示唆する結果であり、調節可能な有機合成反応場としての高温高压水の応用を考えていく上で重要な知見であると考えられる。

表 1 Fitting パラメータ

機構\反応	1-異性化	2-水和	3-脱水
$E$ [kJ/mol]	A-表面酸点 <b>268</b>	B-プロトン <b>218</b>	<b>220</b>
$\ln A$	A-表面酸点 <b>45.5</b>	B-プロトン <b>36.3</b>	<b>42.8</b>
	<b>31.3</b>	<b>34.4</b>	<b>57.2</b>

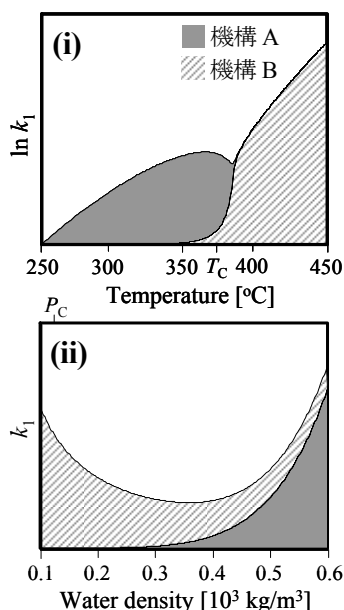


図 9 機構 A, B の寄与割合  
i: 温度依存性 (25 MPa)  
ii: 水密度依存性 (400 °C)

<参考文献>[1] P. Anastas *et al.*, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press (1998)

[2] M. Uematsu *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **9**, 1291 (1980) [3] R. Span *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **25**, 1509 (1996)

[4] W. L. Marshall *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **10**, 295 (1980) [5] K. Tomita *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2345 (2004)

[6] P. M. Słomkiewicz *et al.*, *App. Catal. A.*, **301**, 232 (2006)