

東京大学大学院新領域創成科学研究科
環境システム学専攻

平成二十一年度
修士論文

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2月提出
指導教員 大島 義人 教授

86651 秋月 信

目次

第1章 緒言	1
1.1 環境適応型有機反応場としての高温高压水	1
1.2 高温高压水の物性	5
1.3 高温高压水中での酸・塩基触媒反応	9
1.4 高温高压水と固体酸・塩基触媒	10
1.5 本研究の目的	14
第2章 実験方法	17
2.1 試薬	17
2.2 実験操作	18
2.2.1 回分式反応装置	18
2.2.2 流通式反応装置	21
2.3 触媒調製法	25
2.4 分析	25
2.4.1 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラム(GC-FID)	25
2.4.2 質量分析計付きガスクロマトグラム (GC-MS)	29
2.4.3 粉末 X 線回折計(XRD)	29
2.4.4 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)	30
2.4.5 BET 比表面積測定装置	31
2.5 用語の定義	31
第3章 触媒に関する検討と評価	33
3.1 触媒の選定	33
3.1.1 触媒活性および安定性の見積り	33
3.1.2 固定床流通式反応装置への適用	48
3.2 TiO ₂ のキャラクタリゼーション	52
3.3 拡散が反応に与える影響の評価	55
3.3.1 触媒粒子外表面での物質移動過程	55
3.3.2 触媒粒子内の物質移動過程	58
3.3.3 反応基質の異なる実験に関する見積り	60

第4章 1-オクテンの酸触媒反応	63
4.1 生成物質の定性	63
4.2 本系で進行する反応	74
4.3 1-オクテン酸触媒反応の反応経路	80
第5章 水物性と固体酸触媒反応	91
5.1 温度依存性	91
5.1.1 固体酸触媒系と触媒無添加系での反応	91
5.1.2 圧力と温度依存性	92
5.1.3 異なる反応系の温度依存性	92
5.2 水密度依存性	99
5.3 速度論的解析及び考察	105
5.3.1 反応の定式化	105
5.3.2 速度定数の算出	107
5.3.3 高温高圧水中における固体酸触媒反応機構のモデル	108
5.3.4 反応機構モデルの定式化と Fitting	109
5.3.5 活性化エネルギーに関する考察	112
5.3.6 支配的な触媒機構の温度、水密度依存性	113
5.4 生成物選択性と触媒反応機構	125
5.4.1 2-オクテンのシストランス選択性	125
5.4.2 1-オクテンと2-オクテンの選択性	127
第6章 結言	133
参考文献	135
謝辞	

1. 緒言

1.1 環境適応型有機合成反応場としての高温高压水

化学は新たな物質の創造を通して、人類の生活を向上させることに大きく貢献してきた。合成繊維、医薬品、プラスチックなど、我々の周りを見渡せば、従来の自然界にはなかった物質であふれており、またそれらの物質のない生活に戻ることはもはや不可能とあって良いであろう。一方、それら有用な物質の生産過程において、化学は環境に大きな負荷を掛けてきた。古くは大気汚染、水汚染などの比較的ローカルな公害問題、近年では気候変動、酸性雨、越境廃棄物問題などのグローバルな地球環境問題まで、どの環境問題の上流にも物質の生産過程が存在し、合成化学の「目的とする物質のためには手段を選ばない」という姿勢が問題の一因になったことは否めない。

このことへの反省から 1990 年代に提案された考え方がグリーンケミストリー^{[1][2]}である。グリーンケミストリーとは、物質の設計、合成、応用に際して有害物質を極力使用しない、排出しない化学を意味する。化学物質が環境や生物に与える影響はリスク、すなわち、

$$\text{リスク} = \text{危険性} \times \text{暴露量}$$

で表されるが、グリーンケミストリーは右辺のうち、危険性にアプローチすることでリスクの低減を目指す方法であると言えるであろう。このアプローチは、従来の排出量規制を中心とした暴露量へのアプローチとは一線を画す、化学者に課された使命と言える。

グリーンケミストリーの具体的な内容は、Anastas及びWarnerによって 12 箇条としてまとめられている^[1]。そのうちの一つに、「補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを」という項目がある。これは合成化学における、有害な溶媒の大量使用を強く意識したものである。

溶媒は、反応場の温度や圧力といった性質を均質に保ち、反応の制御を容易にするために用いるものであり、有機、無機を問わず、合成化学において非常に重要である。このことは例えば古代から人類が行ってきた、煮るという行為を考えれば明らかであり、ジャガイモは水という溶媒中で熱することで、丸ごとでも均質に加熱が出来るが、直接火にかけると外側は焦げ、内部は生のままで食卓に並ぶことになるだろう。溶媒の役割はそれだけにはとどまらず、反応基質、中間体、生成物を、安定化または不安定化させることで、積極的に反応に関与する場合も非常に多い。

溶媒として用いられる物質は非常に多くのものが知られているが、特に有機合成反応に用

いられる代表的な溶媒とその誘電率を表 1.1^[3]に示した。誘電率とは物質の極性を定める物性であり、大きいほど極性が強く、小さいほど極性が弱い。この表から、多くの溶媒は水などの極性の大きい溶媒と比較すると、誘電率の値が格段に小さく、低極性または無極性であることがわかる。このことは、有機合成反応において溶解させる対象となる有機物質の極性が低く、溶媒にはその物質との親和性が求められることから理解されるであろう。これらの溶媒は炭素を含む有機物質であるため、有機溶媒と呼ばれる。

このように有機合成反応において多用される有機溶媒であるが、有機物質であるが故に急性毒性の高い物質や、またベンゼンのように発がん性を持つ物質、疑われる物質など、慢性毒性を持つ物質が大半を占めている。さらにこれら有機溶媒は、反応後における分離の容易さを考えて、揮発性が高い物質が多い。このことは作業者に危険を及ぼすのはもちろんのこと、環境に放出されやすいということを意味する。溶媒は反応を行う媒体であるため、実際の目的物質に比べ、オーダーで多い量を用いる必要があることを考えると、環境に与えるリスクは計り知れない。

グリーンケミストリーの考え方に基づくと、このような有機溶媒は用いないことが望ましい。このことに対するアプローチは二つ考えられ、一つは溶媒を用いないこと、もう一つは代替溶媒を用いることである。無溶媒で反応を行うことが出来るならそれは最も望ましい。しかし、反応の制御は非常に困難となる。そこで環境負荷の少ない代替溶媒の使用を考えることになる。代表的な代替溶媒としては、超臨界流体、水、イオン性液体などが挙げられる。このうち本研究が研究対象とするのは、超臨界水を含む高温高圧水である。

地球は水の星であると言われるように、水は我々にとって非常にありふれた物質である。また人体の 60%は水分であるということからも、物質としての安全性が理解される。この水を高温高圧の状態にし、溶媒として用いることの最大の特徴は、温度と圧力の制御によって、反応場の性質を大幅に変えられる、調節可能な溶媒であるということである。詳細は次節に記載するが、このことは、高温高圧水を溶媒として用いることで、従来は様々な有機溶媒の中から用いる溶媒を選び抜いて行っていた多種多様な反応を、水という単一の溶媒だけを用いて行える可能性を秘めていることを意味する。水という本質的に環境負荷の少ない物質を溶媒とし、様々な反応が行えるようになることは、グリーンケミストリー概念と一致する、大変望ましいことである。

一方、高温高圧水を環境適応型の有機反応場として実用化を目指す上では、まだ解決すべき課題が山積している。以下に主な課題を三点示す。

・基礎的な知見の不足

高温高压水を反応場とした有機合成化学は、近年盛んに検討されているが、従来溶媒中や気相での有機合成化学に比べると歴史が圧倒的に短い。現状としては、従来溶媒中で行っていた反応が高温高压水中でも進行することを検討した研究が多く、溶媒物性と反応の関係について、基礎的な知見を取得することが望まれている分野であると言える。

・高温

高温高压水の物性制御可能な反応場としての特徴は、臨界点付近やそれ以上の温度、圧力条件で発揮される。水は臨界温度が高い物質であるため、高温高压水を溶媒として用いようとする、既存の溶媒を用いた場合に比べて高い温度で反応を行うことになる。これはいわば諸刃の剣であり、反応速度の大幅な向上が望める反面、熱分解をはじめとした副反応が進行しやすくなるという大きな欠点にもなる。これに対しては、触媒の利用、マイクロリアクターを用いた反応の短時間化などが提案されている。

・高压

高压プロセスであるがゆえ、装置の耐圧を得るために使用する材料のコストがかさみ、固定費の増大を招く。これに対しては反応速度を向上して、反応器体積をはじめとした装置の小型化を図るなどが有効であろう。また関連して、装置が大型化しにくいためにスケールメリットを得にくいプロセスと言えるため、分散適量生産を指向したプロセスとしてとらえる必要がある^[4]。

表 1.1 代表的な溶媒とその誘電率 (25 °C、括弧内は 20 °C)^[3]

No.	溶媒	比誘電率	No.	溶媒	比誘電率
1	気相	1	51	ジブチルエーテル	3.08
2	Me ₄ Si	1.92	52	t-BuOCH ₃	4.5
3	水	80.10(78.30)	53	1,2-ジメキシエタン	(7.20)
4	ペンタン	1.84	54	ジグライム	(5.8)
5	ヘキサン	1.89	55	トリエチレングリコール	(7.5)
6	ヘプタン	1.94	56	THF	7.47
7	シクロヘキサン	2.02	57	1,4-ジオキサン	2.102
8	cis-デカリン	2.23	58	アニソール	4.45
9	ベンゼン	2.40	59	エトキシベンゼン	4.22
10	トルエン	2.43	60	ジフェニルエーテル	3.69
11	p-キシレン	2.27	61	アセトン	21.36
12	ジクロロメタン	9.02	62	2-ブタノン	18.85
13	クロロホルム	4.89	63	3-ペンタノン	17.45
14	四塩化炭素	2.3	64	i-C ₃ H ₇ COCH ₃	13.11
15	1,2-ジクロロエタン	10.74	65	i-BuCOCH ₃	13.11
16	1,1-ジクロロエタン	10.0	66	t-BuCOCH ₃	13.1
17	1,1,1-トリクロロエタン	7.33	67	シクロヘキサノン	16.02
18	Cl ₂ CHCHCl ₂	8.42	68	アセトフェン	18.18
19	トリクロロエチレン	3.30	69	ギ酸	58.5
20	ペルフルオロヘキサン	1.57	70	酢酸	6.17
21	フルオロベンゼン	5.55	71	無水酢酸	20.7
22	ヘキサフルオロベンゼン	2.05	72	酢酸メチル	6.94
23	クロロベンゼン	5.74	73	酢酸エチル	6.03
24	o-ジクロロベンゼン	10.36	74	酢酸ジエチル	2.88
25	ブロモベンゼン	5.55	75	プロピレンカルボナート	62.93
26	ヨードベンゼン	4.75	76	エチレンジアミン	(15.9)
27	メタノール	32.35(32.66)	77	ジエチルアミン	3.92
28	エタノール	25.00(24.55)	78	トリエチルアミン	2.45
29	2-メキシエタノール	(16.93)	79	トリブチルアミン	2.29
30	2-クロロエタノール	(25.8)	80	ピペリジン	5.90
31	TFE	(26.67)	81	モルホリン	7.68
32	1-プロパノール	(20.45)	82	アニリン	7.16
33	2-プロパノール	(19.92)	83	ピリジン	13.22
34	HEIP		84	キノリン	9.22
35	1-ブタノール	(17.51)	85	ホルムアミド	111.0
36	2-ブタノール	(16.56)	86	NMF	(182.4)
37	i-BuOH	(17.93)	87	DMF	37.06
38	t-BuOH	(12.47)	88	NMA	191.3
39	1-ペンタノール	(13.9)	89	DMA	38.3
40	1-ヘキサノール	(13.3)	90	N-メチル-2-ピロリドン	(32.58)
41	シクロヘキサノール	(15.0)	91	DMEU	(37.60)
42	ベンジルアルコール	13.1	92	DMPU	(36.12)
43	エチレングリコール	38.66	93	アセトニトリル	36.00
44	グリセリン	(42.5)	94	ベンゾニトリル	25.30
45	ジエチレングリコール	31.69	95	ニトロメタン	36.16
46	トリエチレングリコール	23.69	96	ニトロベンゼン	36.09
47	フェノール	9.78	97	HMPA	29.00
48	ジエチルエーテル	4.42	98	二硫化炭素	2.64
49	ジプロピルエーテル	3.39	99	DMSO	46.71
50	ジイソプロピルエーテル	4.04	100	スルホラン	42.13

1.2 高温高圧水の物性

物質は、温度および圧力の条件によって、熱運動と分子間力のバランスが変化し、固体、液体、気体の三つの状態をとる。それぞれの状態は相と呼ばれ、物質の性質を考える上で最も重要な情報と言える。この相を、横軸に温度、縦軸に圧力をとって示した図が状態図である。水の場合の状態図を図 1.1 に示す。

それぞれの相の間には境界が存在し、そこで相が転移する。例えば、常圧である 0.1 MPa に着目すると、低温では固体、すなわち氷であるが、0 °C で液体、すなわち水に相転移し、さらに温度を上げると 100 °C で気体、すなわち水蒸気に相転移する。この境界を示す線は平衡線と呼ばれるが、そのうち気液平衡線の高温・高圧側には終点が存在する。この点を臨界点(Critical Point)と呼び、このときの温度を臨界温度(T_c)、圧力を臨界圧力(P_c)と呼ぶ。水の場合は T_c が 374 °C、 P_c が 22.1 MPa である。この臨界点より高温、高圧の領域において、物質には気体と液体の区別が存在しない。この状態のことを超臨界状態と呼ぶ。また、超臨界状態より少し温度、圧力の低い状態は、亜臨界状態と呼ばれる。本研究における高温高圧水とは、この亜臨界状態、超臨界状態の水のことを指す。

超臨界水を含む高温高圧水の特徴として、温度と圧力によって、物性が連続的かつ大幅に変化するということが挙げられる。気体、液体、超臨界流体の代表的な物性値を表 1.2^[5] に示す。気体と液体の物性値は大幅に異なり、超臨界流体はほとんどの場合、その間を補完するような値をとるということがわかる。このことは、高温高圧水においては温度と圧力を制御することで、物性値を連続的かつ大幅に調節可能であるということの意味する。

高温高圧水を反応場として利用する上で重要となる物性として、比誘電率、密度、イオン積^{[6][7][8][9]}が挙げられる。

25 MPa における各物性の温度依存性を図 1.2 に示す。まず、比誘電率は常温で 80 程度の値が、温度の増加につれて減少して行き、臨界温度を超えると一桁まで減少することがわかる。このことは、温度の増加につれて極性溶媒から無極性溶媒へと変化することを意味する。一方、密度も温度の増加につれて減少し、臨界温度付近で急激に減少する。ただし、その値は臨界温度以上でも、気体に比べて二桁程度大きい。このことから、温度の増加と共に、密度の高い流体から、比較的低い流体へと連続的に変化することがわかる。また、イオン積の値は温度と共に増加して 200 ~ 300 °C 付近で極大となる。イオン積は $K_w = [H^+][OH^-]$ で表され、溶液中のイオン濃度を定める、反応において重要な物性である。一方、このイオン積は、さら

に温度を上げると、臨界温度以上で急激に減少する。このことは、温度の増加に伴って、イオン性の溶媒から非イオン性の溶媒へと大幅な変化が起きることを意味する。

また、水の物性は圧力によっても大幅に変化する。図 1.3 に 400 °Cにおける各物性の温度依存性を示す。この圧力範囲においては、誘電率の変化は無極性溶媒と見なせる程度にとどまるが、密度の値は圧力の増加と共に大きく増加し、超臨界状態でありながら液体の密度に近づいていくことがわかる。また、イオン積の値も圧力と共に顕著に増加することが見て取れる。

このように、水は温度、圧力によって反応場の性質を定める物性が大幅に変化し、その変化は特に亜臨界状態、超臨界状態において顕著である。このことは、高温高圧水を反応場とすることで、従来目的とする反応に合わせて選択してきた様々な溶媒を、環境負荷の少ない水という単一の物質で代替できる可能性を示している。また、単に代替するだけにとどまらず、従来の溶媒にはない物性値を示す、新たな溶媒としての可能性も秘めており、新規有機合成反応場としての検討が幅広く行われている。

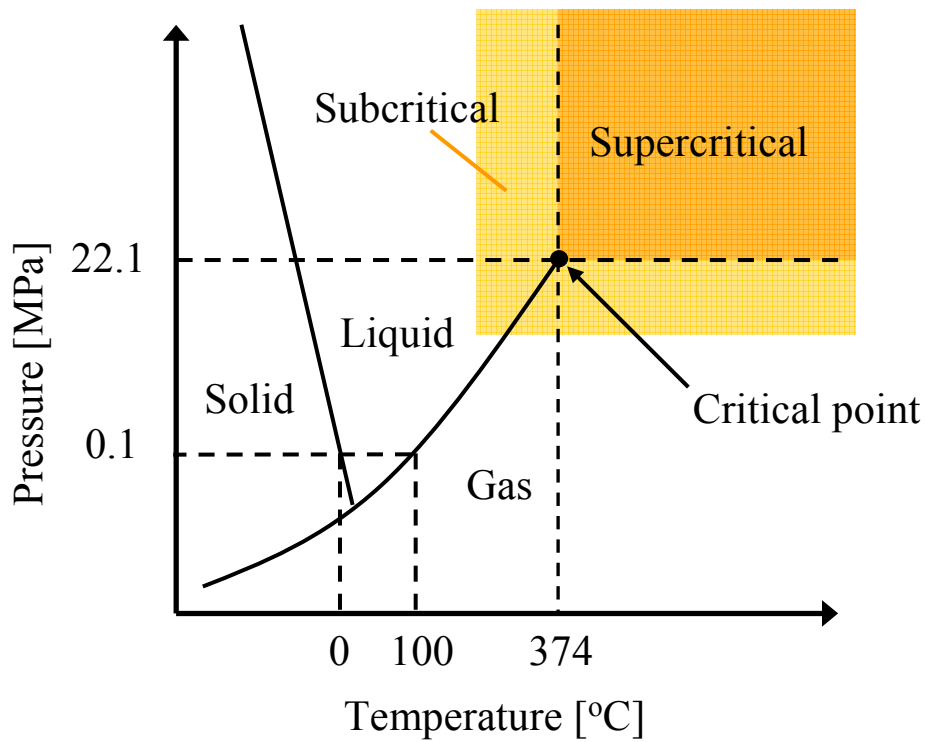


図 1.1 水の状態図

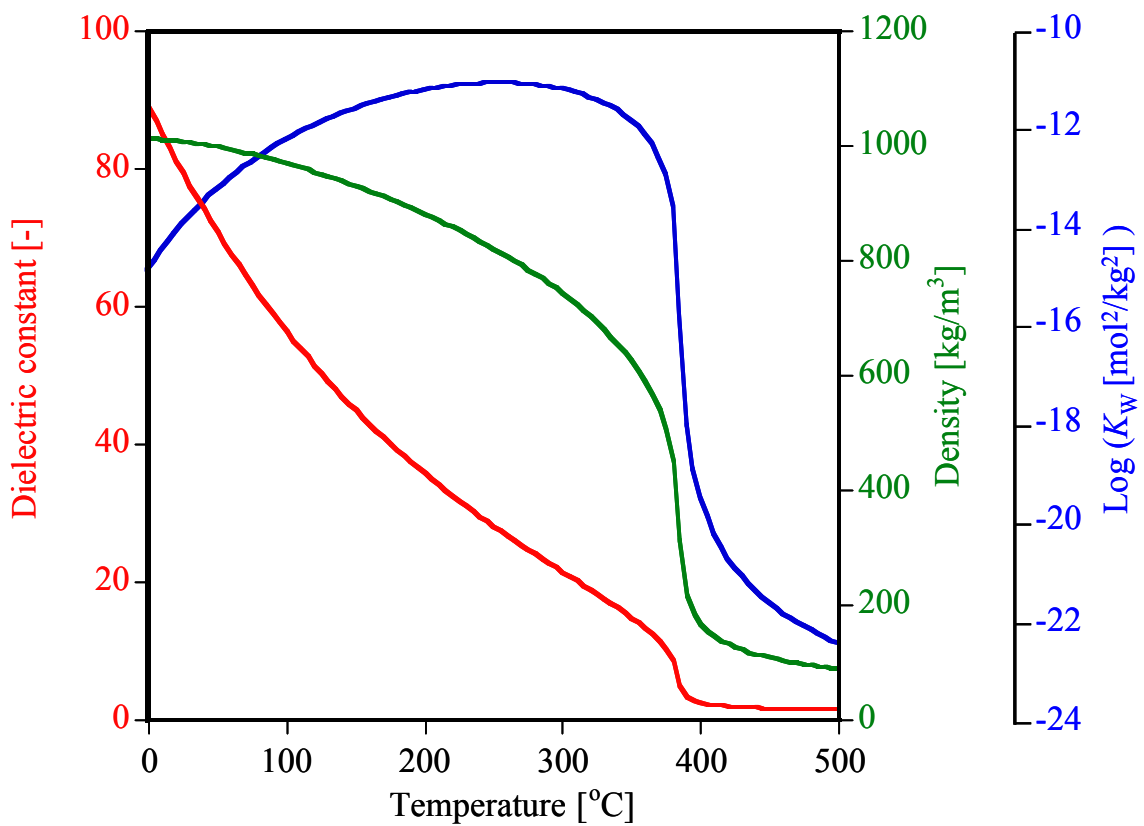


図 1.2 25 MPa における水物性の温度依存性

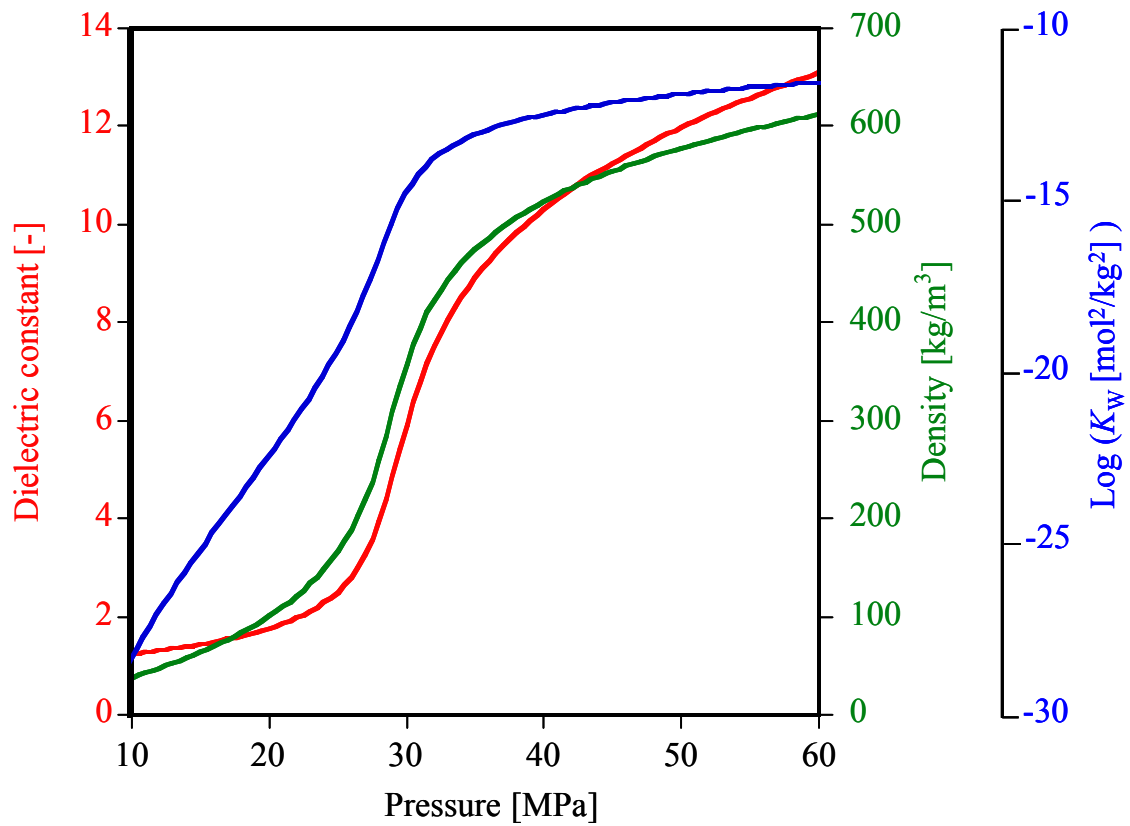


図 1.3 400 °Cにおける水物性の圧力依存性

表 1.2 気体、液体、超臨界流体の主な物性値^[5]

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 [kg/m ³]	0.6 ~ 2	300 ~ 900	700 ~ 1600
拡散係数 [10 ⁻⁹ m ² /s]	1000 ~ 4000	20 ~ 700	0.2 ~ 2
粘度 [10 ⁵ Pa s]	1 ~ 3	1 ~ 9	200 ~ 300
熱伝導度 [10 ⁻³ W/m K]	1	1 ~ 100	100
動粘度 [10 ⁻⁷ m ² /s]	100	1 ~ 10	10

1.3 高温高压水中での酸・塩基触媒反応

前節において、高温高压水の代替溶媒としての可能性を示した。本節では、高温高压水中における有機合成反応の中で、最も多くの研究例が報告されている反応の一つ、酸・塩基触媒反応について説明する。

高温高压水中を溶媒とした酸・塩基触媒反応は、亜臨界水、超臨界水を問わず研究が行われており、アルキル化反応^{[10]-[13]}、脱アルキル化反応^[14]、脱水反応^{[15]-[20]}、ベッグマン転移反応^{[21]-[24]}、ヘックカップリング反応^{[25][26]}、クライゼン転移反応^[27]、ホルムアルデヒドの分解反応^[28]など多種多様の反応を検討した例が報告されている。これらの研究に共通している特徴として、高温高压水を単なる溶媒としてとらえるのではなく、それ自身が酸・塩基触媒効果を持つ溶媒として用いることで、追加の触媒を用いないという意味での無触媒反応場として提案していることが挙げられる。

亜臨界水は、前節の図 1.2 で示したとおり、イオン積の値が常温の水に比べて 2 ~ 3 オーダー程度大きい。これによって亜臨界水中には H^+ や OH^- といった水の解離によって生じたイオンが比較的多く存在することになる。このイオンが酸・塩基触媒となり、また温度が高いことも相まって、酸・塩基触媒反応が水のみで進行する。またHunterらは、1,4-ブタンジオールの脱水反応の検討を行い^[19]、水分子自身が H^+ 源として働いている可能性を報告している。

超臨界水の酸・塩基触媒効果は図 1.2 からわかるとおり、イオン積では説明できない。Ikushimaらは、超臨界水について分光学的手法による検討^[29]を行い、温度と圧力を高くすることで水分子間の水素結合が崩壊し、特に臨界点近傍では水分子はダイマーやモノマーとして存在することを報告している。このときモノマーの一部は H^+ と OH^- に分解している可能性があり、超臨界水の酸・塩基触媒反応は、このモノマーが分解した H^+ や OH^- によって促進されるというメカニズムが提案されている。

これらの研究例の多くは、今まで有機溶媒中で行われていた反応が、高温高压水の触媒効果を利用することで、高温高压水中でも進行するという事実の実証に主眼を置いたものが多くを占めているが、近年、水の物性を積極的に変化させることで、水の果たす役割の解明を試みた例も報告されている。例えば、酪酸の脱水反応を 40 ~ 100 MPaの広い圧力域における超臨界水中で検討した研究^[20]では、圧力の変化、すなわち水の密度が変化することで反応の速度および選択性が変化することが報告されている。

このような亜臨界水、超臨界水それぞれの酸・塩基触媒効果を生かした反応、特に水物性

の制御によって、反応の選択性が変化するという事は、水という溶媒の物性、また溶媒物性の制御が可能であるという高温高压水の特徴を生かしたものであり、有機合成反応場としての高温高压水を考えていく上で非常におもしろい部分であると言える。

1.4 高温高压水と固体酸・塩基触媒

水物性による制御に加え、触媒を添加することで反応の制御性は格段に向上する。触媒は均一系触媒と不均一系触媒に大別される。一般的に、前者はHCl、NaOHといった酸・塩基や錯体触媒などの溶媒に溶かして用いる触媒を、後者は金属や金属酸化物といった固体触媒を指す。グリーンケミストリーの観点からすると、溶媒との分離にエネルギーが不要で、再利用の容易な不均一触媒が望ましいと考えられる。また、技術的な問題として、高温高压水中では均一系の酸・塩基による反応器材料の腐食が問題になること^[6]、また高温プロセスゆえ、触媒の温度に対する安定性が要求されることから、不均一触媒の適用が望ましい。

高温高压水中での不均一触媒反応については、いくつかレビューがなされている^{[30]-[32]}が、その中でも述べられている^[32]通り、バイオマスのガス化反応、廃棄物の完全酸化反応を指向した研究が多く、合成反応は部分酸化を除くと研究例が極めて少ない。

本研究が対象とする、固体酸・塩基触媒を用いた高温高压水中での反応としては、プロピレンの水和反応^{[33]-[35]}、酢酸の脱炭酸反応^[36]、アルドール縮合反応^[37]、カニッツァーロ反応^[37]、エステル化反応^[37]などが報告されている。

Watanabeらは、超臨界水中の金属酸化物が、酸・塩基のどちらとして働くかを実験的に検討した結果について報告している^{[38][39]}。これらの論文では、ホルムアルデヒド、酢酸、2-プロパノール、グルコースの反応が、酸触媒反応か塩基触媒反応かで生成物が異なることに着目し、400 °C、25 ~ 35 MPaの超臨界水中において、CeO₂、ZrO₂、MoO₃、TiO₂(anatase type及びrutile type)を固体触媒とした反応を行い、生成物の選択性から各触媒がどのような酸・塩基性を発揮しているかについての議論を行っている。この研究のConclusionをまとめたものを表1.3に示す。また、これらの酸・塩基性が金属イオンの電気陰性度によって説明できることから、超臨界水中の金属酸化物表面における酸・塩基性は、水の吸着解離によって発現しているのではないかと述べている。

Tomitaらは高温高压水中での固体酸触媒反応と、水の物性との関連性について検討を行った結果を報告している^{[33][34]}。これらの論文では、プロピレンの水和反応を亜臨界水中、超

臨界水中において、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ および TiO_2 を固体触媒として行い、反応速度が水のイオン積の影響を大きく受け、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合は水のイオン積の 0.40 次に、 TiO_2 触媒の場合は 0.43 次に比例することを実験的に示している。 TiO_2 を触媒として用いた場合の、25 MPa における基質転化率の温度依存性を図 1.4 に示すが、温度と共に加速される反応が、臨界温度を超えて水のイオン積が低下すると、全く反応しなくなることがわかる。また図 1.5 には、見かけの速度定数をイオン積の 0.43 次で補正したアレニウスプロットを示すが、イオン積のべき乗という項を速度式に導入することで、アレニウスプロットが直線に乗るようになることがわかる。また、理論的な考察から、水の吸着解離によって生じる金属酸化物表面の H^+ 濃度は、水のイオン積の 0.45 次に比例することを示し、これによって実験値の説明が可能であることを述べている。

このように固体酸・塩基触媒が、高温高压水という反応場においてどのような性質を示すかという研究が徐々に行われはじめてきているものの、その知見は圧倒的に不足している。特に水の物性変化との関係を検討した研究は非常に限られている。

また、反応に関わる性質だけではなく、高温高压水中で固体酸・塩基触媒を用いる場合にはその安定性についての知見も不可欠である。金属酸化物を主体とする固体酸・塩基触媒は一般的には安定性が高いことで知られるが、例えば気相反応で有効な酸触媒であるゼオライトは、成分の一つであるシリカが高温高压水中に溶けてしまうため、用いることが出来ない^[40]。また触媒担体としても有効な $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ はベーマイトに変化し、細孔がつぶれてしまうことが報告されている^[41]。

このように高温高压水中での固体酸・塩基触媒反応はまだ検討がはじまったばかりであり、利用出来る触媒に限られるという制約も存在する。しかし、既往の研究^{[33][34]}からもわかる通り、触媒種は限られていても、温度と圧力による物性制御が可能という高温高压水の特長を生かすことで、水の物性を通して触媒表面の性質を変え、反応制御につなげていける可能性を秘めた反応場であると言える。そのためにも、特に水の物性と触媒表面の性質との関連性をはじめとした、基礎的な知見を集めることを通して、高温高压水中の固体触媒表面という反応場を用いることで、どのような反応制御が可能になるかに関する知見を得ることが重要になると考えられる。

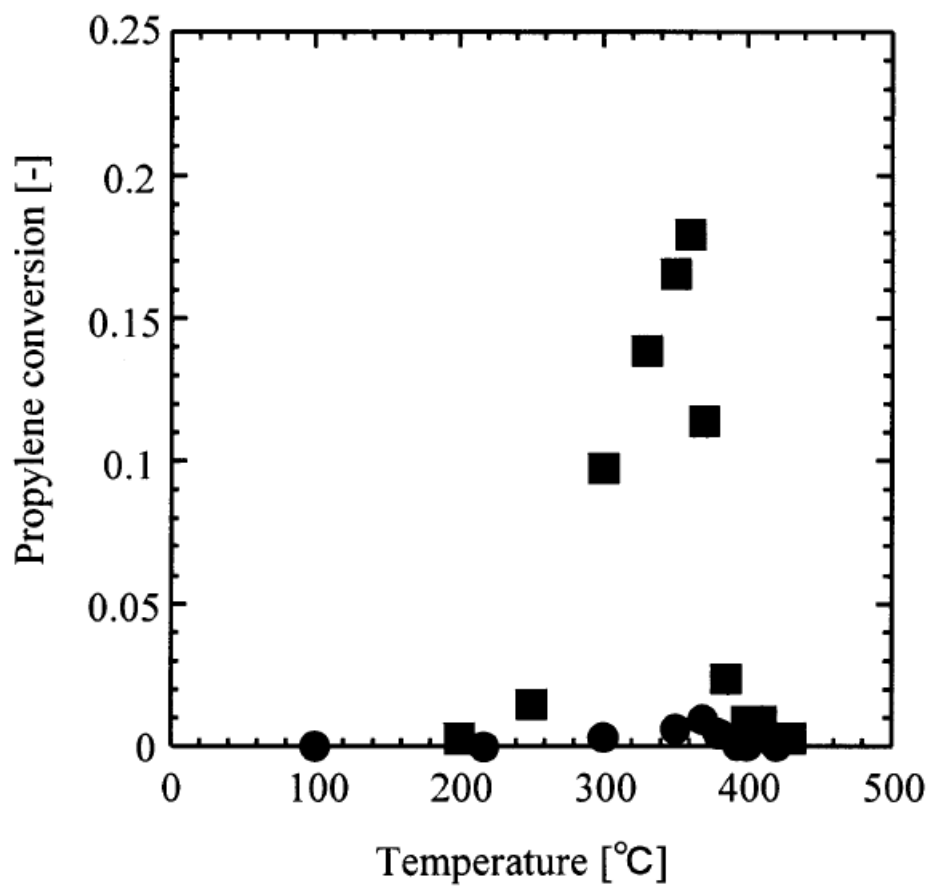


図 1.4 25 MPaにおけるプロピレン転化率の温度依存性^[33] (■:TiO₂ ●:no catalyst)

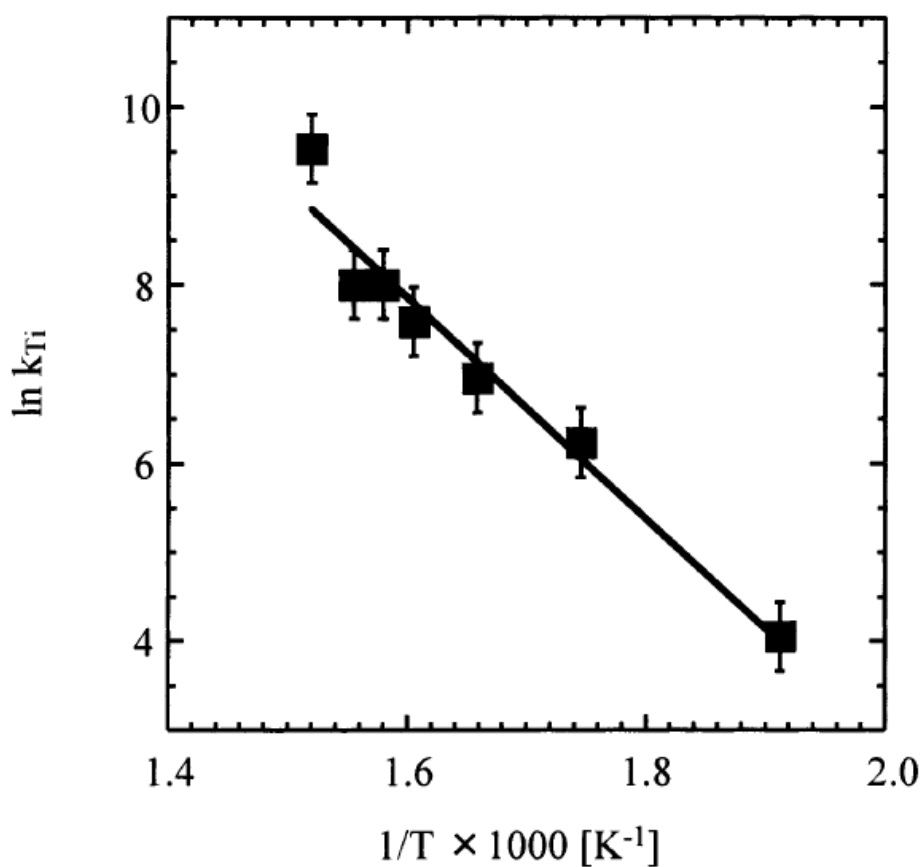


図 1.4 見かけの速度定数を $K_W^{0.43}$ で割った速度定数 k_{Ti} のアレニウスプロット^[33]

表 1.3 各反応における金属酸化物の酸・塩基性^[38]

	CeO ₂	MoO ₃	TiO ₂ (anatase)	TiO ₂ (rutile)	ZrO ₂
HCHO reaction	Base	Acid	Acid	Acid	Base
CH ₃ COOH reaction	—	—	—	—	Base
2-PrOH reaction		(Oxidation)	Acid	Acid Base	Acid Base
Glucose reaction	Base	(Oxidation)	Acid	Acid	Base

1.5 本研究の目的

本章においては、グリーンケミストリーの観点から、環境適応型有機合成反応場としての高温高压水の可能性と課題について述べてきた。高温高压水は、温度と圧力によって物性を大幅かつ連続的に制御可能な溶媒であり、多種多様な反応を、水という環境負荷の少ない単一の溶媒中で実現する可能性を秘めていること、また基礎的な有機反応である酸・塩基触媒に対しては、高温高压水自身が触媒効果を示し、その触媒効果も水物性の変化によって変わることを紹介した。一方、有機合成場としての高温高压水には、基礎的な知見の取得という課題に加えて、高温による副反応の進行といった解決すべき問題があることを示した。これに関連し、反応の制御性をさらに向上するアプローチの一つとして、固体触媒の使用を提案した。高温高压水中での固体触媒反応、特に本研究が取り上げる固体酸・塩基触媒反応においては、興味深い結果が報告されているものの、特に水の物性と触媒の性質との関係を中心とした、基礎的な知見を得ることで、どのような反応制御が可能になるかを明らかにすることが必要であることを述べた。

そこで本研究では、高温高压水中の固体酸触媒表面に関する知見を得ること、特に水の物性が固体表面での反応に与える影響を明確化することを目的とした。

研究の手法として用いたのは、反応工学的な手法である。すなわち、水物性を変化させてモデル反応を行い、その生成物への応答を解析することで、実際の反応場で起こっている反応を探った。このとき速度論的な解析を行い、水の物性が触媒表面における反応に与える影響を、定量的に示すことを目指した。

水の物性変化が、高温高压水中の固体酸触媒表面で起きる反応に与える影響は、大別すると次の二つに分けられるであろう。

- I：水物性が固体の表面状態に影響を与えることによる、反応への影響。
- II：水物性自身が反応に与える影響。溶媒効果など。

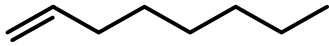
本研究では、この両者に関する知見を得ることを目指して問題設定を行い、検討を行った。結果的には I の効果に関する知見を得ることが出来たため、本論文ではその結果を中心に議論を行った。

モデル反応として用いたのはオレフィンの酸触媒反応である。オレフィンの反応については多くの研究がなされており、触媒化学の分野では特に異性化反応に関する知見が豊富であるため、触媒の性質を知るためのテストアクションとしても用いられる^[42]。一方、反応場に水

が豊富に存在することで、基礎的な有機反応である水和反応が進行すると考えられる^{[33]~[35]}。具体的には、炭素数8の直鎖末端オレフィンである、1-オクテンの酸触媒反応を中心に検討を行った。1-オクテンの諸物性値を表 1.4^[43]に示す。

これらの実験的な検討および既往の知見から、反応に関する議論を行うことで、高温高压水の物性が触媒表面の性質に与える影響の解明を目指し、環境適応型有機合成反応場としての高温高压水の可能性を探究した。

表 1.4 1-オクテンの諸物性値^[43]

名称	1-オクテン (1-Octene)
組成式	C_8H_{16}
構造式	
分子量	112.213
融点 [°C]	-101.7
沸点 [°C]	121.29
密度 [g/cm ³]	0.7149 ²⁰

2. 実験方法

2.1 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

•水

蒸留水 (蒸留水製造装置アクエリアス(RFD240HA ADVANTEC 製) にて精製)

•反応基質

1-オクテン(C_8H_{16}) 関東化学製 特級試薬 純度 > 97.0%

2-オクテン(C_8H_{16}) (cis- and trans- mixture) 東京化成工業製 一級試薬 純度 > 98.0%

2-オクタノール($C_8H_{17}OH$) 東京化成工業製 特級試薬 純度 > 98.0%

•標準物質

2-オクテン(C_8H_{16}) (cis- and trans- mixture) 関東化学製

trans-2-オクテン(C_8H_{16}) 和光純薬工業製

cis-3-オクテン(C_8H_{16}) 東京化成工業製

trans-3-オクテン(C_8H_{16}) 東京化成工業製

cis-4-オクテン(C_8H_{16}) 和光純薬工業製

trans-4-オクテン(C_8H_{16}) 東京化成工業製

1-オクタノール($C_8H_{17}OH$) 東京化成工業製

2-オクタノール($C_8H_{17}OH$) 関東化学製

3-オクタノール($C_8H_{17}OH$) 東京化成工業製

4-オクタノール($C_8H_{17}OH$) 東京化成工業製

•抽出溶媒

n-ペンタン(C_5H_{12}) 関東化学製 特級試薬 純度 > 99.0%

n-ヘキサン(C_6H_{14}) 関東化学製 特級試薬 純度 > 96.0%

・触媒

二酸化チタン(TiO_2) (anatase type) 和光純薬工業製 純度 > 99.9%

二酸化チタン(TiO_2) (rutile type) 和光純薬工業製 純度 > 99.9%

三酸化モリブデン(MoO_3) 和光純薬工業製 純度 > 99%

三酸化タングステン(WO_3) 和光純薬工業製 純度 > 99.5%

酸化アルミニウム(Al_2O_3) (α -type) 添川理化学製

酸化アルミニウム(Al_2O_3) (γ -type) 日産ズードケミー製

酸化アルミニウム(Al_2O_3) (γ -type) 参照触媒(JRC-ALO-1)

酸化亜鉛(ZnO) 和光純薬工業製 純度 > 99.9%

三酸化二鉄(Fe_2O_3) 和光純薬工業製 純度 > 95%

タングステン酸アンモニウムパラ五水和物($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和光純薬工業製

・ICP 測定用

69%硝酸 和光純薬工業製 超微量分析用

タングステン標準原液 関東化学製

Multi Element 溶液(XSTC-22) SPEX 製

2.2 実験操作

実験は回分式反応装置、流通式反応装置を併用して行った。以下のそれぞれの装置及び実験操作について示す。

2.2.1 回分式反応装置

回分式反応装置を用いた実験は、反応器に水、反応基質、触媒を封入し、加熱することで反応を行う実験である。触媒種の変更等の条件変更が容易である一方、正確な反応条件の規定が難しく、昇温に時間を要するために短時間の反応が困難であるため、本研究では主に触媒種の選定等の予備の実験に用いた。図 2.1 に装置の概要図を示す。

・反応器の仕様

- 材質： ステンレス (SUS316)
形状： 円筒形 (内径 7.53 mm 長さ 10 cm)
内容積： 4.66 ml (充填した蒸留水の重量にて計測)

具体的な実験手順を以下に示す。

- ①H2O properties ver. 5.1^[6]にて、所定の温度・圧力における水の物性値を計算。
- ②窒素(99.99%)に置換したグローブボックス内で水、反応基質、触媒を充填。
- ③所定温度に加熱した流動砂浴(マツキ科学製)に反応器を浸漬、所定時間反応を行う。
- ④水浴にて冷却し、反応停止。
- ⑤反応器に溶媒を入れて基質、生成物を抽出。分析を行う。

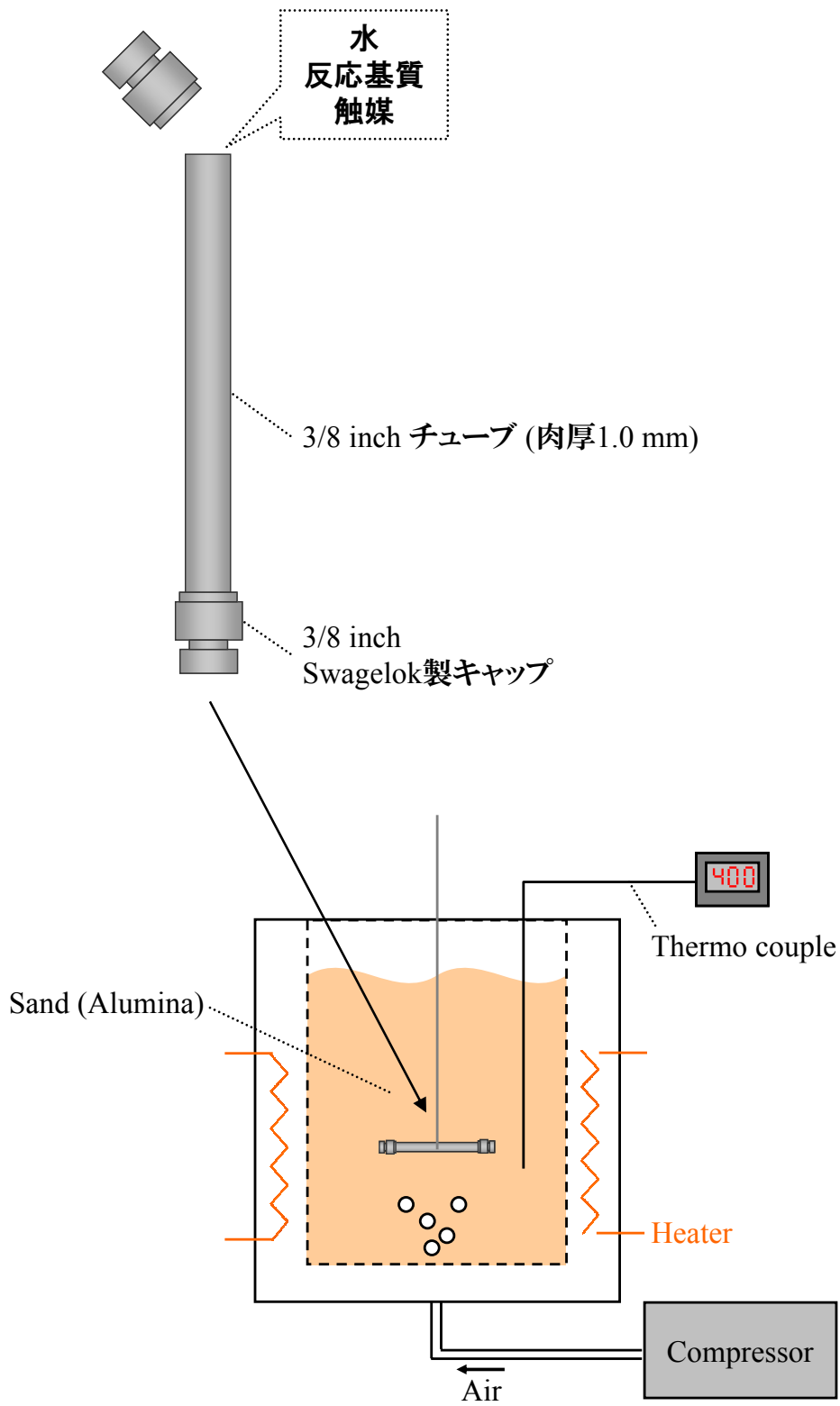


図 2.1 回分式反応装置概要図

2.2.2 流通式反応装置

流通式反応装置を用いた実験は、高圧ポンプにて水及び反応基質を送液し、所定の温度に加熱した触媒充填管を通すことで反応を行う実験である。反応温度、圧力を正確に設定出来、短時間の反応も可能であるため、本研究においては速度論的解析をはじめとした主たる解析には流通式反応装置を用いた。図 2.2 に装置の概要図を示す。

・装置の仕様

配管材質:	ニッケル合金(Hastelloy C-276) 及び ステンレス(SUS316)
高圧ポンプ:	インテリジェント HPLC ポンプ PU-980 型 日本分光製 インテリジェント HPLC ポンプ PU-2085 型 日本分光製
背圧弁:	バックプレッシャーレギュレータ 880-81 型 日本分光製 バックプレッシャーレギュレータ SCF-Bpg 型 日本分光製
熱源:	流動砂浴 マツキ科学製
触媒:	二酸化チタン(TiO_2) rutile型 粒径 500 ~ 710 μm

装置は送液部、予熱部、混合部、反応部、冷却部、圧力制御部の順に構成されている。以下にそれぞれの特徴を示す。

・送液部

送液部は、水と反応基質についてそれぞれ独立のラインから成る。

水送液部は、溶存酸素が反応に与える影響を抑えるため、窒素置換を継続しつつ送液出来るように設計した。なお、送液時には窒素の圧力を 0.02 ~ 0.03 MPa とした。

反応基質送液部は、本研究で用いた反応基質と水が混ざり合わないことを利用し、水によって反応基質を押し出すように設計した。これは、今回用いたポンプでは反応基質自体の安定した送液が困難なためである。

・予熱部

水の予熱部は 1/16 inch管(内径 1.0 mm) 4 m以上をコイル状に巻くことで所定温度に昇温した。この予熱部によって図 2.2 における T_1 の温度が所定温度に達することを実際に確認している。

一方、反応基質は混合前の変性を防ぐため、混合部直前まで水浴にて冷却するように設計した。

・混合部

本実験では水の送液量に対し、反応基質の送液量が圧倒的に少なく、単純に T 字で混合させると混合がうまくいかない可能性がある。そこで反応基質の送液ラインを T 字の出口付近までのばし、水で押し流すことで滞りが少なくなるように設計した。

また、混合後の流体が所定温度になっていることを図 2.2 における T_2 で確認している。

・反応部

触媒管として、外径 1/4 inch、3/8 inchのステンレス管に顆粒状の TiO_2 を充填したものをを用いた。充填量を変えたものをいくつか用意し、つなぎ替えることで触媒接触時間を調整する。なお、触媒が流れ出さないように、両端にフリットフィルター(SUS316、口径 10 μ m、Valco社製)を取り付けた。

触媒充填部以外での反応を最小限に抑えるため、配管は内径 0.5 mm の 1/16 inch 管(Hastelloy 製)を用いた。

・冷却部

二重管構造の外側に冷却水を流すことで、内側の配管を急速冷却した。なお、冷却を確実にするため、砂面に近づける必要のある反応基質冷却用のラインとは別ラインになっている。また、冷却時間を稼ぐために内側の配管は 1.0 mm の 1/16 inch 管(Hastelloy 製)とした。

・圧力制御部

デッドボリュームの少ない自動式の背圧弁(装置の仕様に記載した背圧弁のいずれか)を用いた。これは、水と反応基質が常温では混じり合わず、デッドボリュームがあるとそこで分離してしまつて回収が困難になるためである。

具体的な実験手順を以下に示す。

- ①装置に所定量の触媒を充填した触媒管をつなぐ。
- ②反応基質を基質充填管に充填する。
- ③水送液用ポンプにて窒素バブリング済の蒸留水を送液する。
- ④背圧弁にて所定の圧力に昇圧する。
- ⑤冷却水を流し、反応部を所定温度の流動砂浴に浸漬して加熱する。
- ⑥反応基質送液用ポンプにて水を送液、基質充填管内の反応基質を水で押し出すことにより送液を行う。
- ⑦反応条件及び送液が安定した後、サンプリングを行う。
サンプリング容器には抽出溶媒を所定量入れて基質及び生成物を抽出、分析を行う。
- ⑧適宜条件を変えてサンプリング後、蒸留水のみを流して流路を洗浄する。
- ⑨反応部を流動砂浴から引き上げ、冷却する。
- ⑩減圧し、送液を停止する。冷却水を止める。

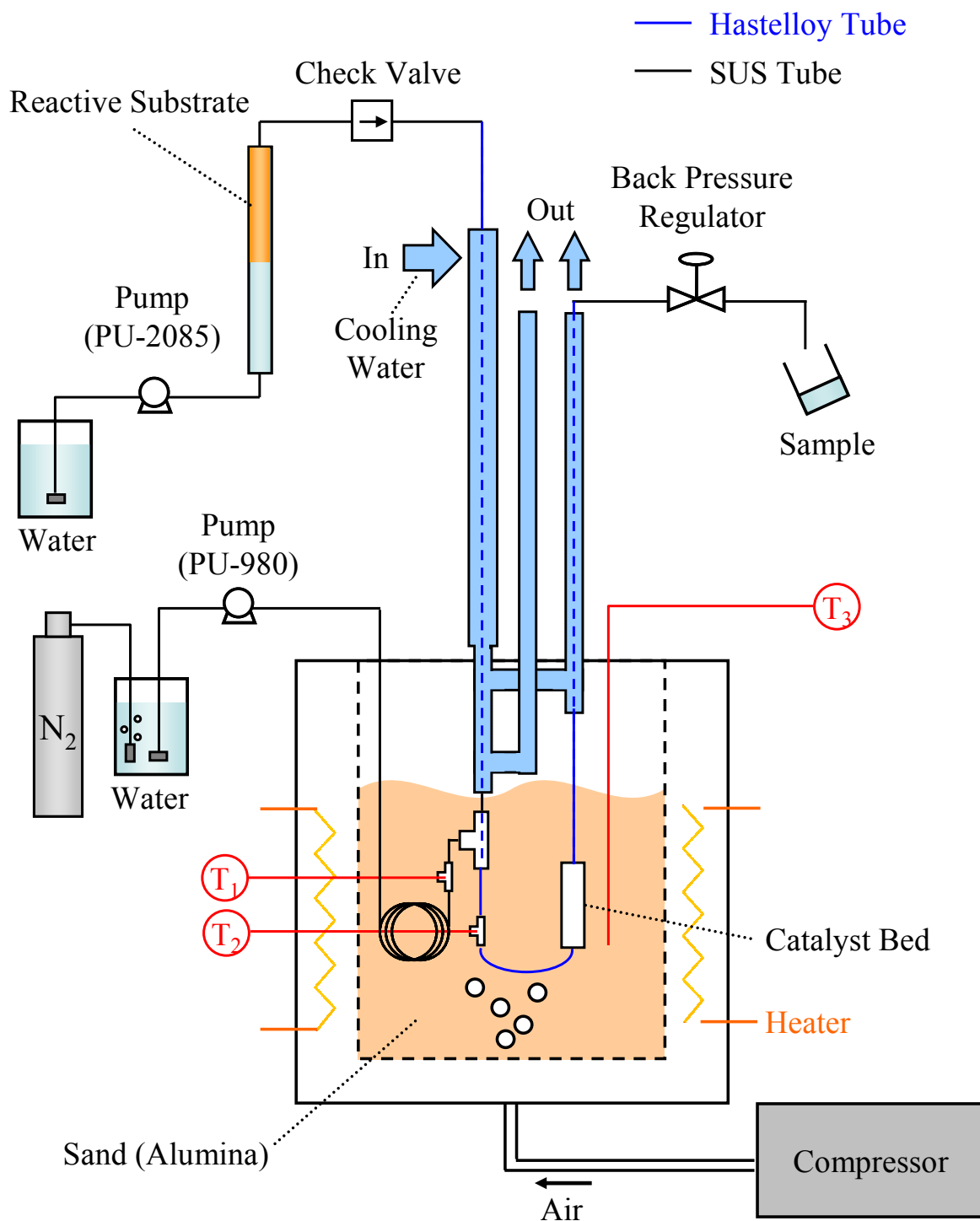


图 2.2 流通式反应装置概要图

2.3 触媒調製法

流通式反応装置に用いた触媒の調製法を以下に示す。

原料： 二酸化チタン(TiO_2) (anatase type) 和光純薬工業製 純度 > 99.9%

- ①原料をメノウ乳鉢で均一な粉末にする。
- ②直径 40 mmのアルミリング内に 3.5 gを充填し、 1.5 t/cm^2 の圧力でアルミリングごとプレスして押し固める。
- ③アルミリングから外し、マッフル炉にて $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、6 h ($10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 昇温)焼成する。
- ④メノウ乳鉢を用いて顆粒状に粉砕し、ふるいで $500 \sim 710 \text{ }\mu\text{m}$ に整粒する。
- ⑤水洗いにより、粉砕時に付着した粉末を除去する。
- ⑥マッフル炉にて $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、3 h ($10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 昇温)再焼成する。
- ⑦乾燥後に重量を測定、触媒管に充填する。
- ⑧触媒を $365 \text{ }^\circ\text{C}$ および $450 \text{ }^\circ\text{C}$ の水(25 MPa 、 2 ml/min で流通)に、それぞれ 4 h以上さらす。

以上の操作により、顆粒状(粒径 $500 \sim 710 \text{ }\mu\text{m}$)の二酸化チタン(TiO_2) (rutile type)充填管を作成した。

2.4 分析

実験に用いた分析機器について以下に示す。

2.4.1 水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラム (GC-FID)

反応基質および生成物の定性、定量に用いた。

形式： GC-14B 島津製作所製

カラム： TC-1701(中極性) 内径 0.25 mm 長さ 30 m 膜厚 $0.25 \text{ }\mu\text{m}$ GL Science 製

・測定条件

キャリアガス及び入口圧:	He 75 kPa
セプタムパージ流量:	20 ml/min
スプリット流量:	120 ml/min
Air 入口:	55 kPa
H ₂ 入口圧:	60 kPa
メイクアップガス(N ₂)流量:	45 ml/min
気化室温度:	250 °C
検出器温度:	250 °C
検出器感度:	1
カラムオープン温度プログラム:	40 °C 10 min保持 10 °C/minで 150 °Cまで昇温、1 min保持
サンプル注入量:	1 µl

図 2.3 に標準物質の測定結果を示す。

上記の測定条件によって、オクテンは 1、trans-4、trans-3、cis-4、cis-3、trans-2、cis-2 の順に、オクタノールは 4、3、2、1 の順に分離できることがわかる。

ただし cis-3-オクテンと cis-4-オクテンのピークが近接しており、両者の量や割合によっては分離が出来ない場合があった。また、基質を 1-オクテンとした場合、近接する trans-4-オクテンの正確な定量が困難な場合があった。

ここで水素炎イオン化検出器の相対炭素感度は、炭化水素の場合分子内の炭素数に比例する一方、アルコールの場合は同炭素数の炭化水素に比べて小さくなる。^[44] そこで、定量を行う際の検量線については、1-オクテンと 2-オクタノールの混合物について作成し、オクテンは 1-オクテンの検量線をそのまま用い、オクタノールは 2-オクタノールとの相対モル感度を別途求めた上で 2-オクタノールの検量線を補正して用いた。

以下に定量結果の解析手法に関して述べる。第四章一節二項で述べるように、本実験では生成物をすべてとらえられていると考えられる一方、炭素収支についてはばらつきが大きい。このばらつきの大部分はサンプリング時に生じていると考えられる。すなわち、本研究の反応基質や生成物は常温常圧の水に溶解しないため、反応後のサンプル回収時には反応基質と生成物からなる油分と水分のミセルの状態で行われるのだが、それゆえ所定の時間サンプリングしても、油分

の量が安定しないのだと考えられる。そのため、上記の検量線を用いた絶対検量線法で定量した各成分量と、ポンプ流速から定まる基質の初期量を比較しても、正しい反応基質の転化率や生成物収率は求められない。

そこで、回収操作は各成分を含む油分の絶対量には影響するが、各成分同士の相対的な量には影響しないことに着目し、相対的な値から転化率や収率を求めた。具体的には、検量線を用いて定量した各成分量の総和が、そのサンプルの測定時における基質の初期量に対応することに着目し、その値との間で転化率や収率を求めて解析を行った。

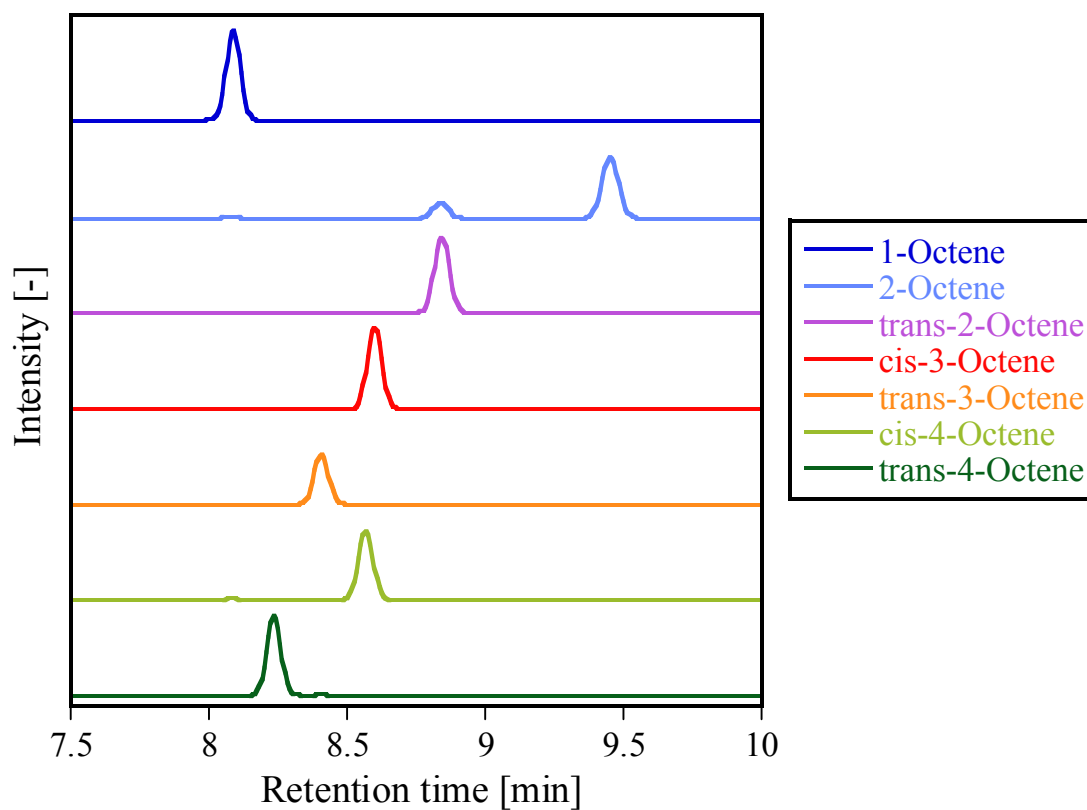


図 2.3(a) 標準物質のガスクロマトグラフ(オクテン類)

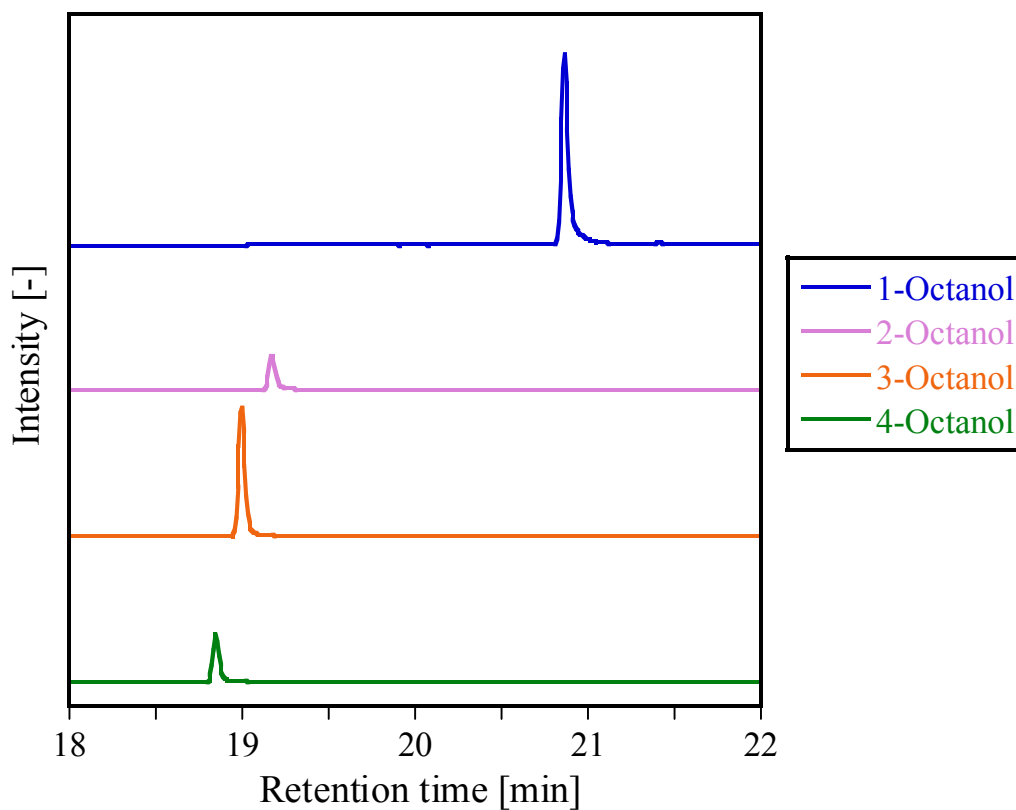


図 2.3(b) 標準物質のガスクロマトグラフ(オクタノール類)

2.4.2 質量分析計付ガスクロマトグラム (GC-MS)

反応生成物の定性に用いた。なお、測定は環境安全センター柏支所所属の装置にて行った。

形式： GCMS-QP2010 島津製作所製

カラム： AQUATIC(中極性) 内径 0.25 mm 長さ 60 m 膜厚 1.00 μm GL Science 製

•GC 測定条件

キャリアガス：	He
全流量：	20 ml/min
線速度：	35 cm/s
パージ流量：	3.0 ml/min
注入モード：	スプリットレス (高圧注入 250 kPa 2min)
気化室温度：	200 °C
カラムオープン温度プログラム：	35 °C、45 min保持 10 °C/minで 180°Cまで昇温、10 min保持
注入量：	1 μl

•MS 測定条件

測定方法：	スキャン
イオン源温度：	200 °C
インターフェース温度：	200 °C

2.4.3 粉末 X 線回折計 (XRD)

触媒の結晶構造を特定するために用いた。なお、測定は東京大学物性研究所、X 線測定室所属の装置にて行った。

形式： M03X HF22 マックサイエンス製

X 線源： Cu-K α 線

・測定条件

電圧:	35 kV
電流:	20 mA
測定範囲:	$2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$
測定速度:	4°/min

以下に結晶構造特定のために用いた JCPDS カードの詳細を示す。

TiO ₂ (anatase type, tetragonal)	No. 021-1272
TiO ₂ (rutile type, tetragonal)	No. 021-1276
MoO ₃ (orthorhombic)	No. 005-0508
MoO ₂ (Monoclinic)	No. 032-0671
α -Al ₂ O ₃ (rhombohedral)	No. 046-1212
WO ₃ (monoclinic)	No. 01-072-0677
Fe ₂ O ₃ (orthorhombic)	No. 056-1302
ZnO(hexagonal)	No. 036-1451
Zn ₂ TiO ₄ (cubic)	No. 025-1164

2.4.4 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)

反応後の水中に含まれる金属イオンを定量することで、触媒である金属酸化物の高温高压水に対する安定性を確認するために用いた。

形式: IRIS Thermo Jarrell Ash 製

前処理として溶液をメンブレンフィルター(口径 0.2 μm 、Advantec 製)にて濾過した。濾過後の溶液を 1%硝酸水溶液を用いて適宜希釈を行った後に測定を行った。

2.4.5 BET 比表面積測定装置

触媒の比表面積を測定するために用いた。なお、測定は産業総合研究所、環境管理技術研究部門所属の装置にて行った。

形式： ジェミニ 2360 島津製作所製

吸着媒体： 窒素

2.5 用語の定義

本研究で用いた用語の定義を以下に記す。

• 転化率 (conversion)

反応器に供給された限定反応成分 A のうち、反応によって消失したものの割合。本研究では媒質の水が大過剰に存在するため、転化率は A の濃度との関係で表すことが出来る。

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (2.1)$$

C_{A0} : Aの初期濃度、 C_A : 反応後におけるAの濃度

• 収率 (yield)

反応器に供給された限定反応成分 A のうち、目的生成物質 R に転化したものの割合。1-オクテン酸触媒系では A 一分子から R 一分子が生成するため、以下の式で表される。

$$Y_R = \frac{C_R}{C_{A0}} \quad (2.2)$$

• 選択率 (selectivity)

反応によって消失した限定反応成分 A のうち、目的生成物質 R に転化したものの割合。

$$S_R = \frac{C_R}{C_{A0} - C_A} \quad (2.3)$$

• 反応時間 (reaction time)

回分式反応装置において、反応管を加熱している時間と定義する。この時間は昇温時間を含んでおり、所定温度に達するまでは 1 分程度かかる。

• 滞留時間 (residence time)

流通式反応装置において流体が反応部にとどまる時間。特に無触媒系について以下の式で表されるが、触媒の有無について比較したい場合には、触媒系においても同じ定義を用いた。ただし、触媒系の場合は触媒充填分の体積が減少しているため、実際の反応時間はこの定義より短いと考えられる。

$$t = \frac{V}{v} \quad (2.4)$$

V : 反応器体積、 v : 体積流量

• W/F

触媒反応において反応時間の指標となる値。

$$W/F = \frac{W}{v} \quad (2.5)$$

W : 充填触媒質量

3. 触媒に関する検討と評価

本章では、固体触媒反応を取り扱う上で欠かせない、触媒に関する検討を行った結果について述べる。

3.1 触媒の選定

本研究は、固定床流通式反応装置を用いた反応工学的解析を通し、水の物性と触媒表面における反応との関連性を得ることが目的であるため、用いる固体酸触媒には、以下の条件が要求される。

- 酸触媒活性を持つこと
- 現象の理解がしやすい、単純な物質であること
- 高温高压水中において化学的、物理的に安定であること

そこで本研究では、固体酸触媒として最も単純かつ一般的であり、安定性も高い、金属酸化物に着目し、使用する触媒の選定を行った。

3.1.1 触媒活性および安定性の見積り

回分式反応装置を用いた実験により、各金属酸化物の酸触媒活性及び安定性を見積りを行った。金属酸化物としては、既往の研究^{[34][39]}において酸触媒活性が確認されている、TiO₂(anatase type)、TiO₂(rutile type)、MoO₃、及び一般的に酸触媒活性を持つとされている^{[45][46]}、Al₂O₃(α -type)、WO₃、Fe₂O₃、ZnO、TiO₂-ZnOを用いた。反応条件は以下の通りである。

温度：	350 °C
水密度：	600 kg/m ³
1-オクテン濃度：	0.082 mol/L
触媒充填量：	0.30 g

各触媒使用時における、1-オクテンの転化率と反応時間の関係を図 3.1 に、生成物収率と反応時間の関係を図 3.2 ~ 図 3.9 に示す。なお、参考として触媒を使用しない系についての結果も示した。また、反応前と 60 分反応後における触媒のXRD測定結果を図 3.10 ~ 図 3.17 に、ICPによ

って測定した、60分反応後の水に溶解している金属イオン量を表1に示す。なお、1-オクテン酸触媒反応の詳細に関する検討は次章に譲り、ここでは酸触媒反応の進行度合いから活性に関する議論を行った。また、金属酸化物の水への溶解に関しては、一般的に超臨界水中への金属酸化物の溶解度は、亜臨界水へのそれと比べて大幅に小さいため^[5]、亜臨界の条件である本条件の見積りは、高温高压水全体に対する安定性の指標となると考えられる。

•TiO₂ (anatase type)

転化率および生成物収率から、酸触媒反応が効率的に進行しており、酸触媒活性が十分にあらることが期待される。結晶構造は、ピーク強度比を見ると、反応後に若干 rutile type に変化しているようにも見えるが、このデータだけからの判断は困難であった。反応後の水への溶解はほとんど確認されず、物質としては高温高压水に対し安定であると考えられる。

•TiO₂ (rutile type)

生成物収率より、酸触媒反応の進行が確認されるが、転化率は無触媒系と比較しても小さく、本条件においては酸触媒能が発揮されていないと考えられる。TiO₂はrutile typeがどの温度においても安定であることが知られており^[45]、本検討においても結晶構造の変化は起こらないことが確認された。Anatase type同様に、反応後の水への溶解はほとんど確認されず、高温高压水に対して安定であると考えられる。

•MoO₃

各時間反応後における反応基質、生成物のガスクロマトグラムを図3.18に示す。酸触媒反応によって出来る生成物に加え、それらより低沸点側にも多くの副生成物が出来ていることがわかる。これについては、結晶構造の測定結果から、反応後に一部がMoO₂に変化していることから、格子酸素が用いられて酸化反応が起きている可能性が考えられる。このことは、既往の文献^[39]においても報告がある。また、反応による水への溶出量が多く、高温高压水に溶解することが確認された。

•Al₂O₃(α-type)

転化率、生成物収率より、高温高压水中で酸触媒能が発揮されていることが期待される。既往の文献^[40]で、超臨界水中で化学的に安定とされているが、本検討においても結晶構造の変化は

確認されず、水への溶出量も非常に少ないため、高温高压水に対して安定であると考えられる。

•WO₃

転化率および生成物収率より、酸触媒反応活性が十分に期待される。また、結晶構造の変化は確認されなかった。水への溶出量は少ないが、流通式反応装置に適用する際には長時間の安定性が必要となるため、注意が必要と考えられる。

•Fe₂O₃

一般的には酸化触媒として知られているが、転化率と生成物収率についての結果から、高温高压水中で酸触媒能を持つことが期待される。反応前後の結晶構造変化は確認されなかった。

•ZnO

生成物収率より、酸触媒反応の進行を確認できる一方、転化率は低く、酸触媒能はあまり発揮されていないと考えられる。結晶構造は反応前後で変化しなかった。反応後の水への溶出量は少ないが、長時間の使用には注意を要すると考えられる。

•TiO₂-ZnO

金属酸化物は複合化することにより、元の金属酸化物を遙かに上回る酸触媒活性を得られる場合があることが知られている。TiO₂-ZnOもその一つとして知られている^[45]。作成は簡便のため、既往の文献^[47]に記載された固相法で行った。原料はTiO₂(rutile type, 和光純薬工業製)とZnO(和光純薬工業製)を用い、混合比は原料比で 85:15 である。

XRD測定結果より、過剰に添加したTiO₂(rutile-type)と共に複合酸化物であるZn₂TiO₄の生成が確認され、反応後も変化しなかった。その一方で、転化率は非常に低く、酸触媒活性をほとんど示さなかった。これについては、固相法はセラミックスの作成法であり、触媒として利用する場合は共沈殿法^[48]といった、触媒調製法としての手法を用いて調製する必要があったためと考えられる。

これらの結果から、検討した触媒原料のうち、高温高压水中において高い酸触媒活性が期待される物質としてTiO₂(anatase type)およびWO₃を確認し、Al₂O₃(α-type)とFe₂O₃がそれに続いた。高温高压水中での安定性の観点からみると、TiO₂(anatase type, rutile type)およびAl₂O₃(α-type)が

優れていることが確認された。

ただし、特に酸触媒活性については議論の余地があり、これらの結果のみで金属酸化物が持つ酸触媒活性の優劣について議論するのは、次の二つの点で限界があると考えられる。

一点は触媒の状態が異なることが挙げられる。今回用いた触媒は、基本的に試薬を購入した状態のまま用いたものであるため、触媒に向けて最適化されたものではない。特に触媒活性を大きく左右する表面積は、各触媒で大きく異なっていることが予想される。

二点目としては混合の状態が異なることが挙げられる。今回検討に用いた回分式反応器は、マグネティックスターラー等での攪拌が可能な低圧系の回分式反応器と異なり、反応器内部の攪拌が困難であるため、触媒と反応基質が十分に接触していない可能性がある。特に触媒の大きさが小さい場合には接触にむらが出来やすいと考えられ、反応に与える影響は無視できないと考えられる。触媒無添加系よりも1-オクテン転化率の少ない系が多いことには、この混合が影響していると考えられる。

このため、 TiO_2 (anatase type)および WO_3 については高い酸触媒活性を持っているという積極的な判断は出来るが、反応があまり進行していないからといって、 TiO_2 (rutile type)、 ZnO 、 TiO_2 - ZnO について触媒活性がないという判断は出来ないと考えられる。

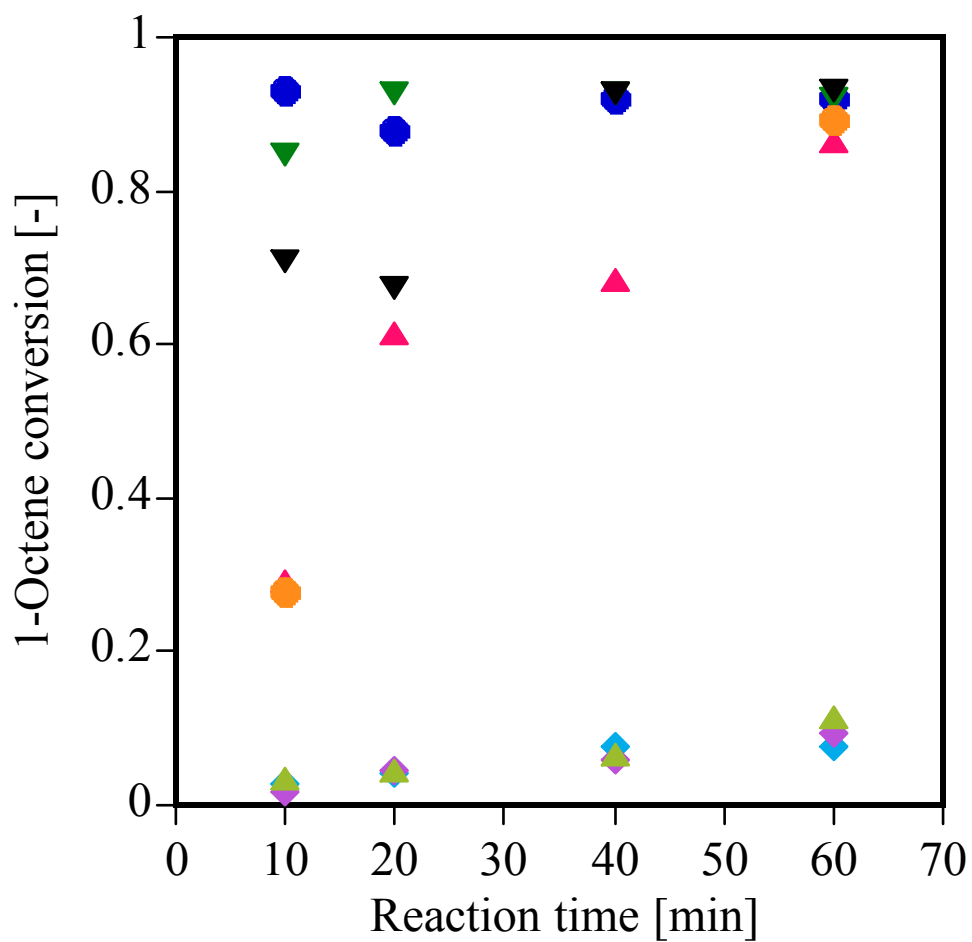


図 3.1 各触媒使用時の 1-オクテン転化率と反応時間の関係

●: TiO₂(anatase-type) ◆: TiO₂(rutile type) ▲: α-Al₂O₃ ▼: WO₃
 ●: Fe₂O₃ ◆: ZnO ▲: TiO₂-ZnO ▼: no catalyst

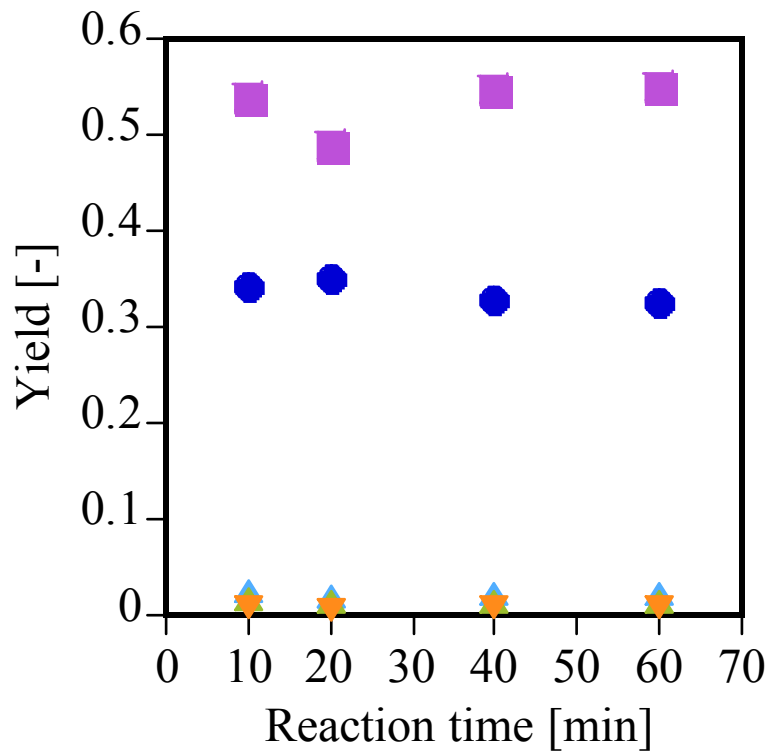


図 3.2 TiO₂(anatase-type)使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

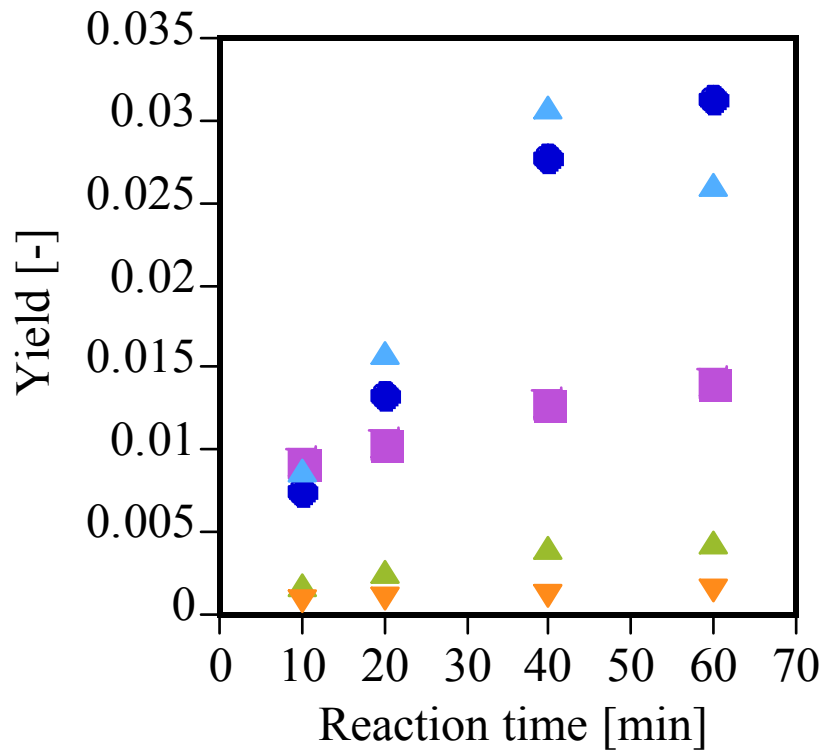


図 3.3 TiO₂(rutile-type)使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

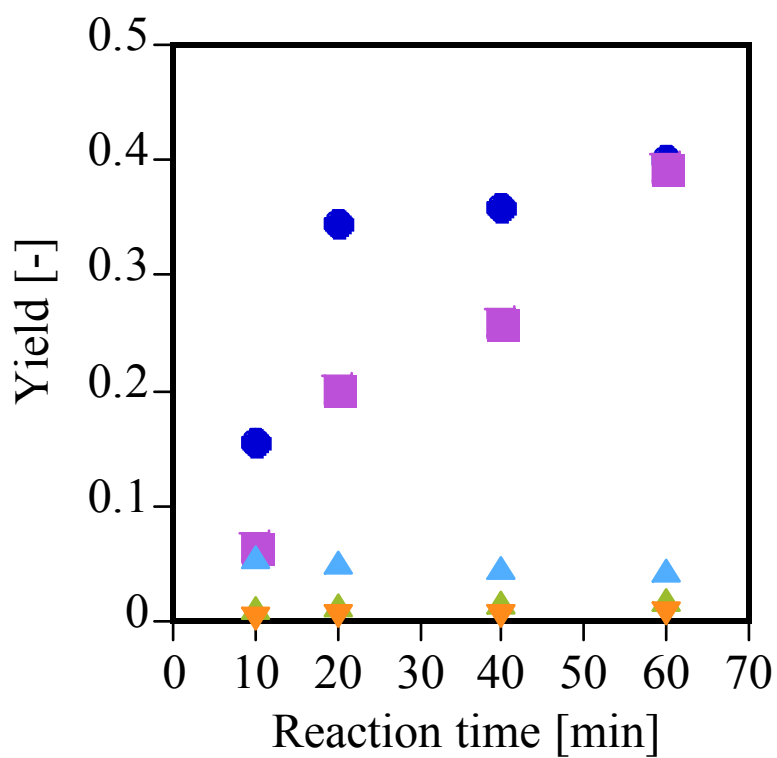


図 3.4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

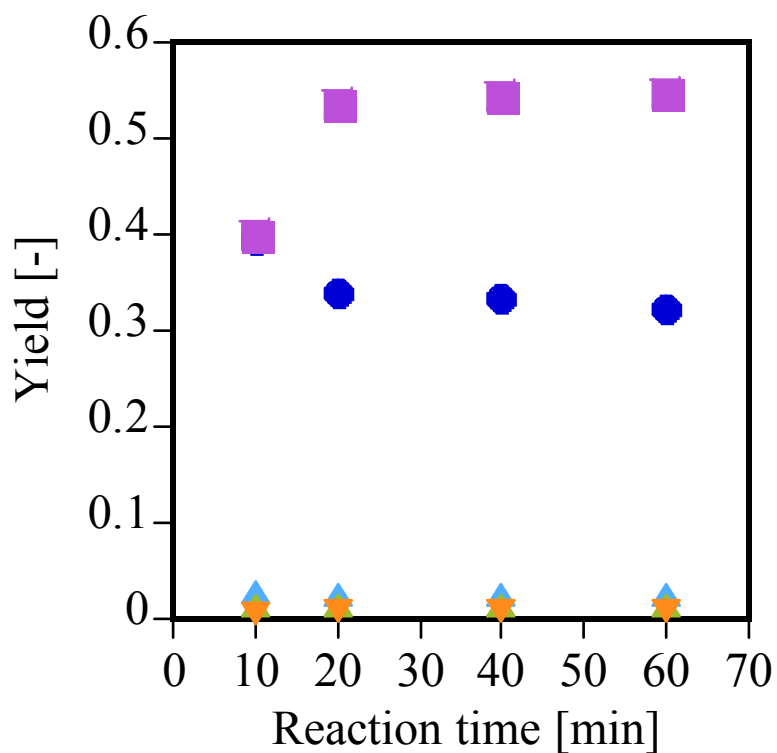


図 3.5 WO_3 使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

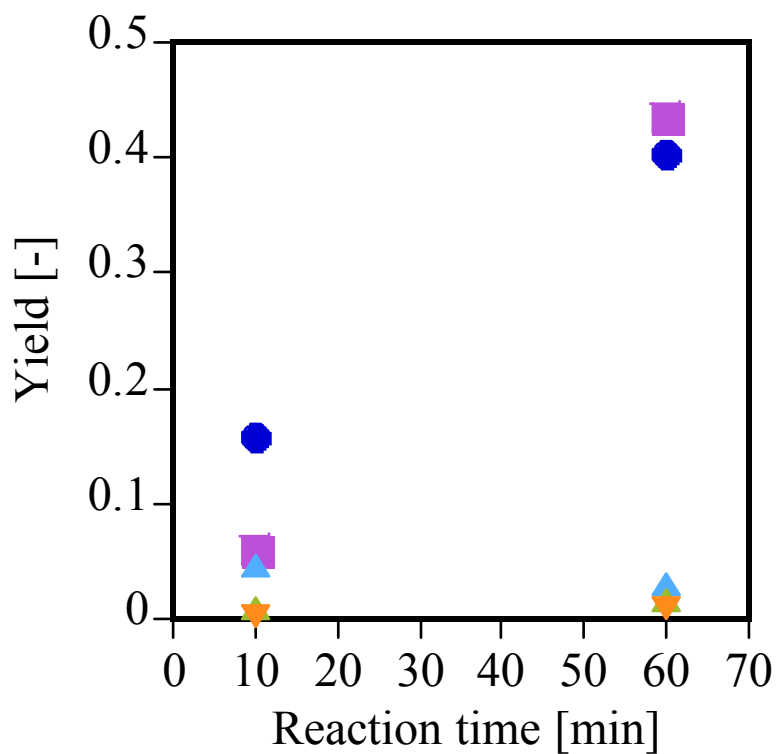


図 3.6 Fe₂O₃使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

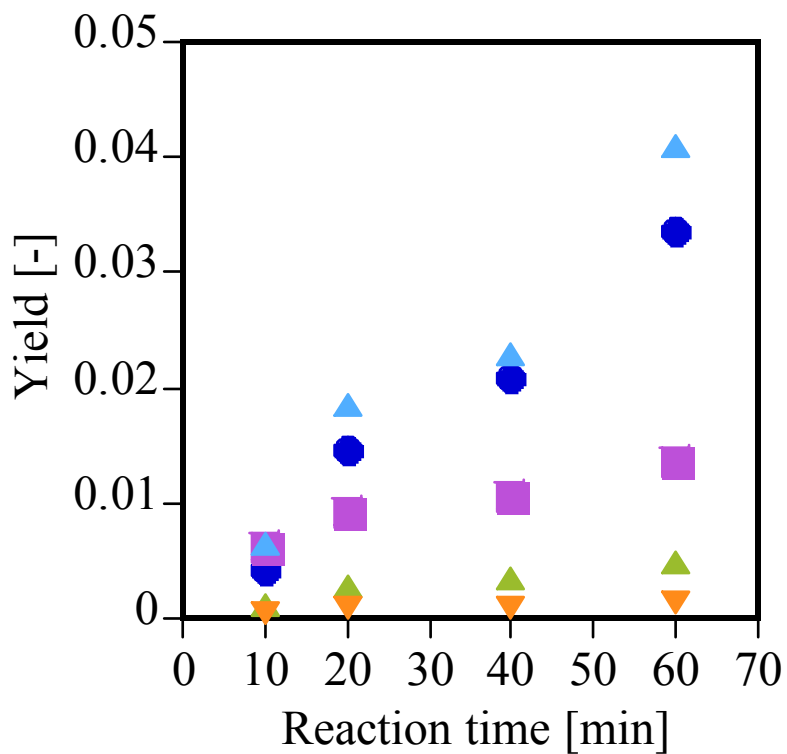


図 3.7 ZnO 使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

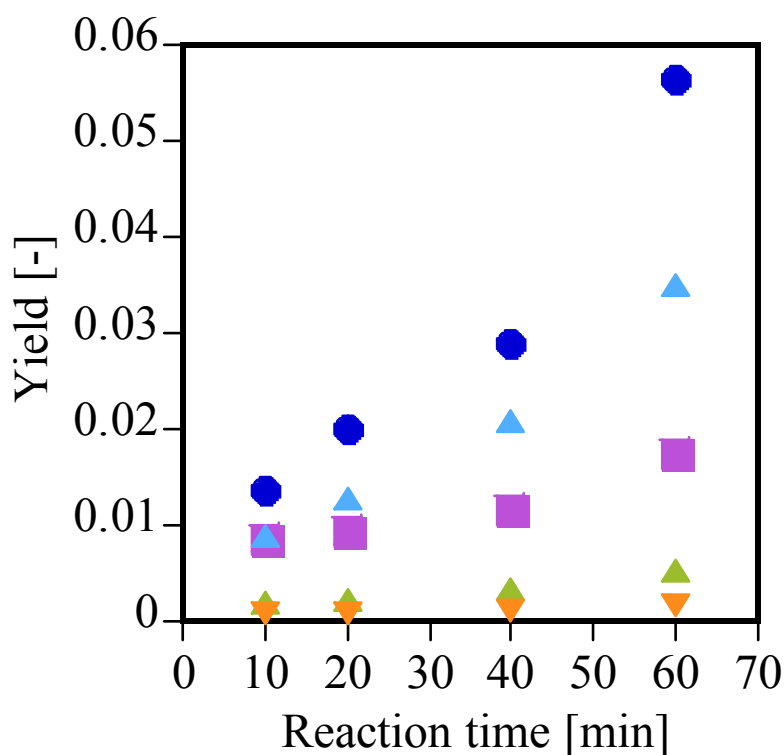


図 3.8 TiO₂-ZnO使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

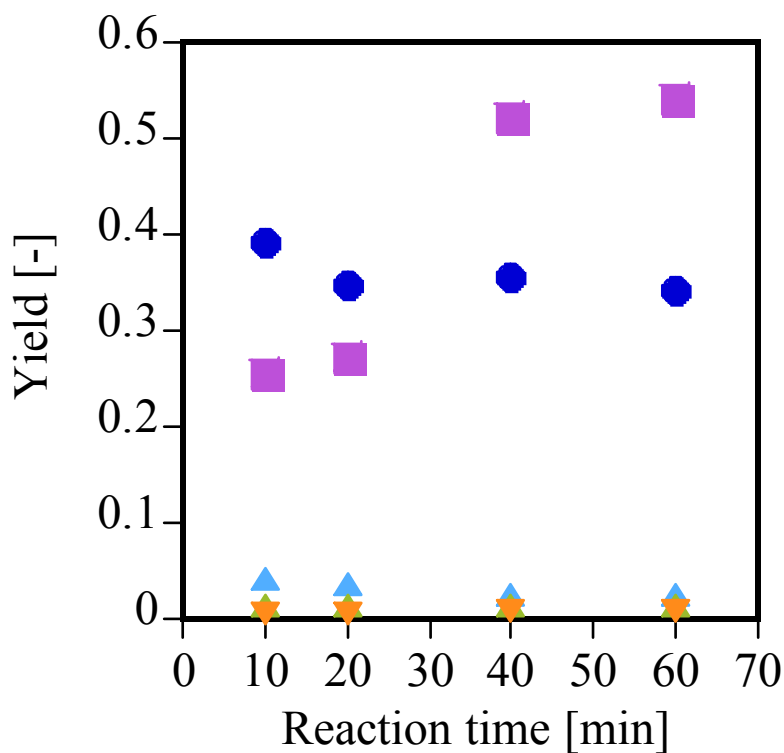


図 3.9 触媒無使用時の生成物収率と反応温度の関係

(●: 2-Octene ■: 3-Octene + 4-Octene ▲: 2-Octanol ◆: 3-Octanol ▼: 4-Octanol)

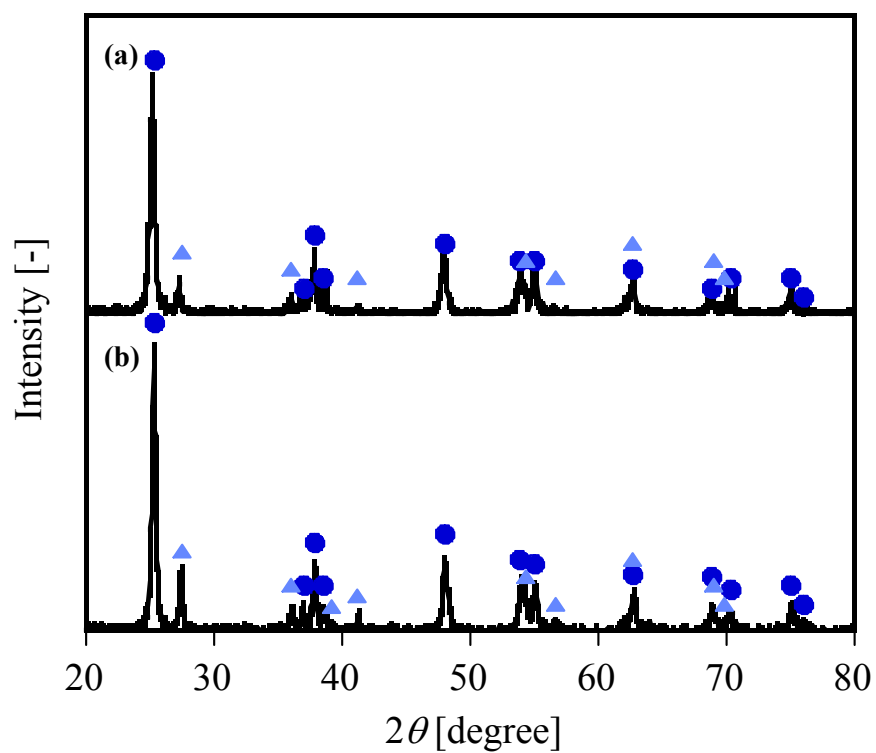


図 3.10 TiO₂(anatase type)触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、●: TiO₂(anatase type, tetragonal)、▲: TiO₂(rutile type, tetragonal))

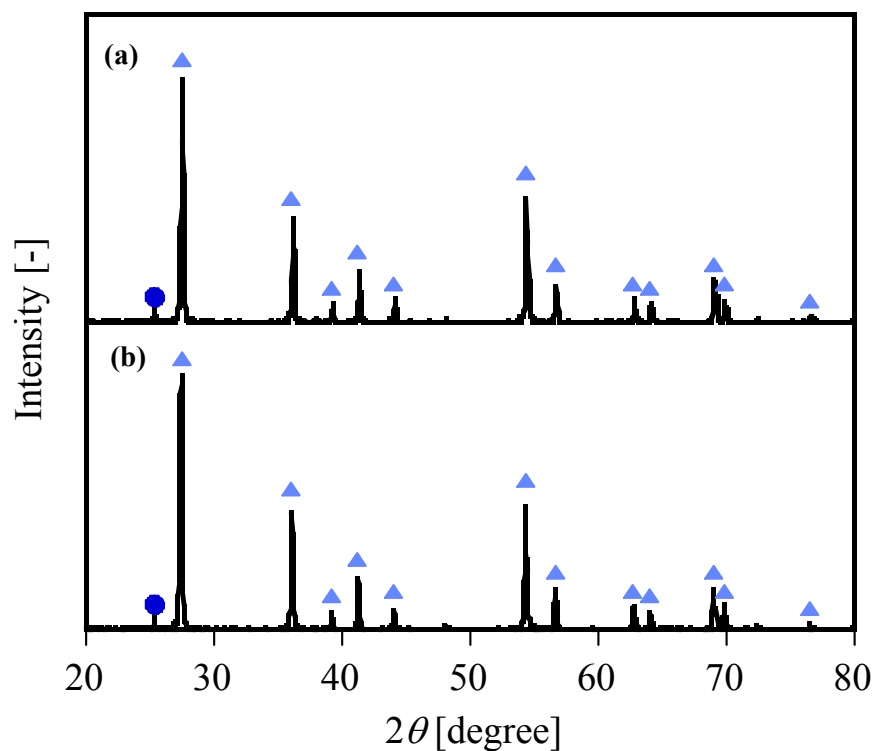


図 3.11 TiO₂(rutile type)触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、▲: TiO₂(rutile type, tetragonal)、●: TiO₂(anatase type, tetragonal))

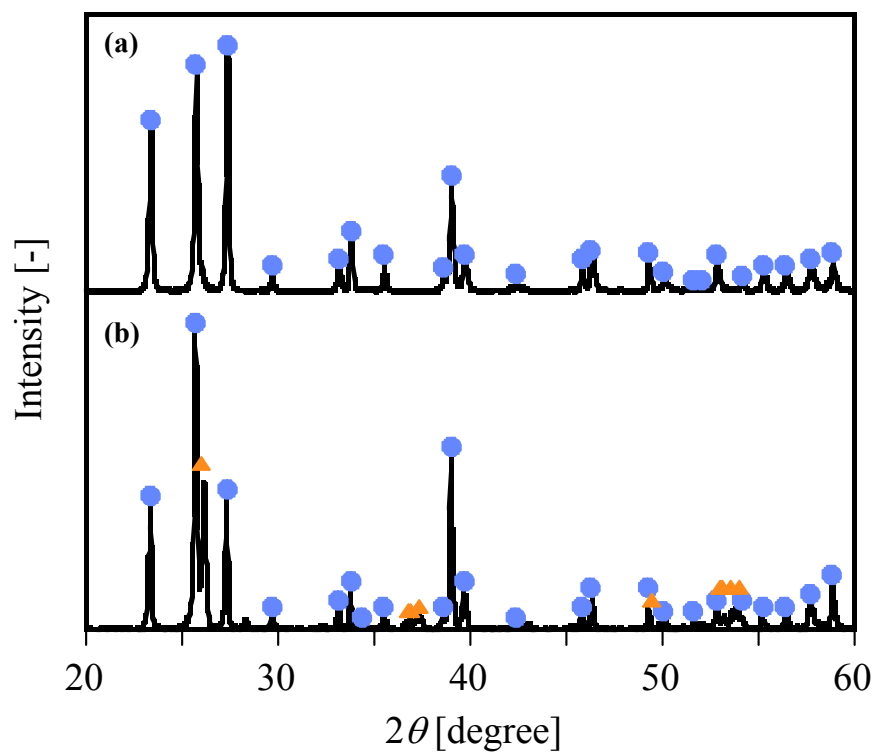


図 3.12 MoO₃触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、●: MoO₃(orthorhombic)、▲: MoO₂(monoclinic))

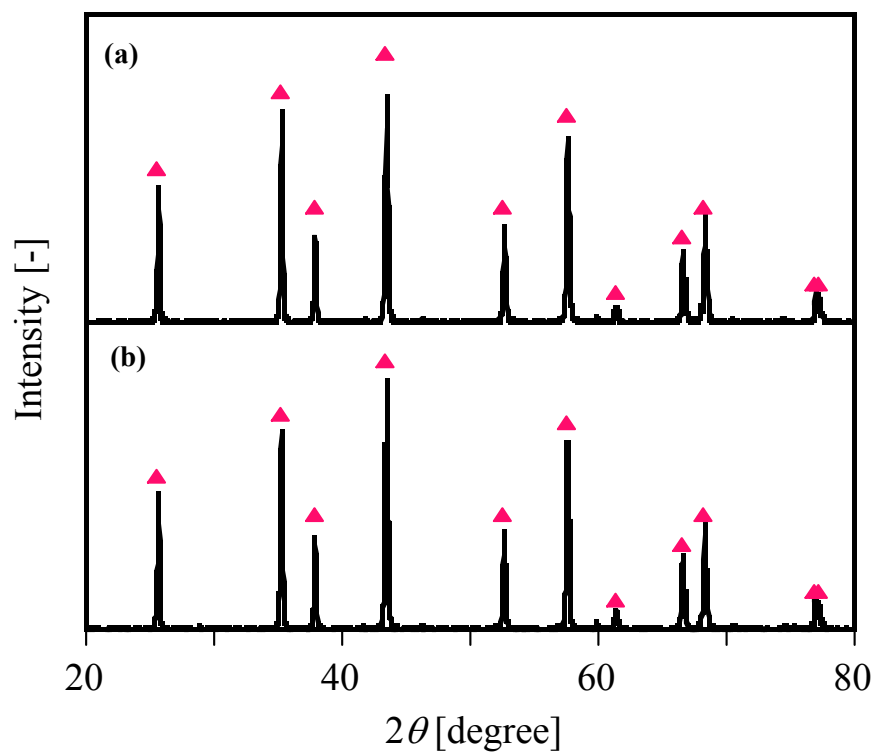


図 3.13 α-Al₂O₃触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、▲: α-Al₂O₃(rhombohedral))

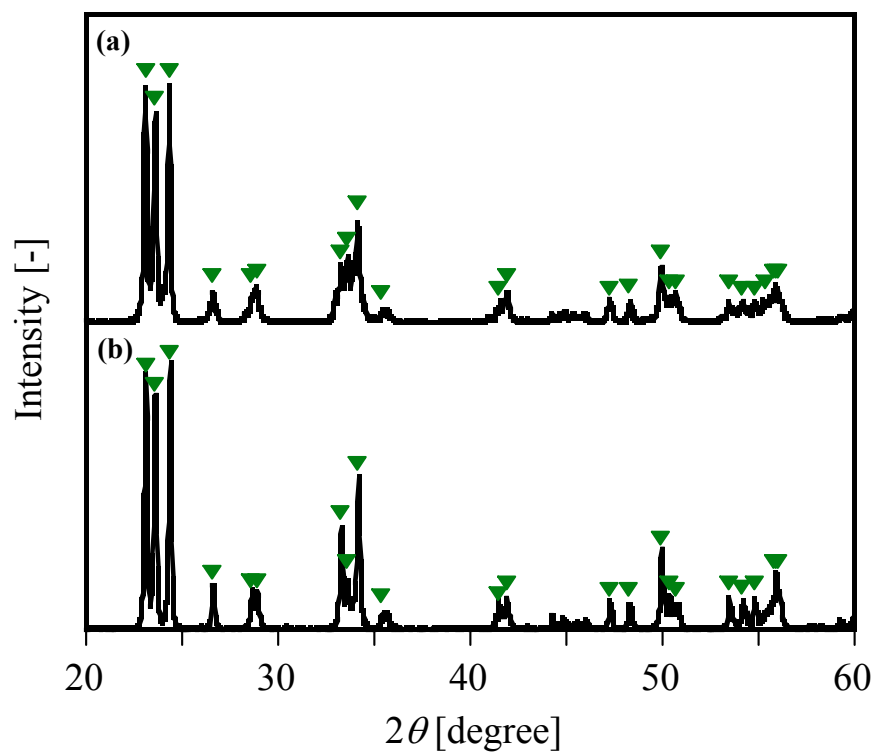


図 3.14 WO_3 触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、▼: WO_3 (monoclinic))

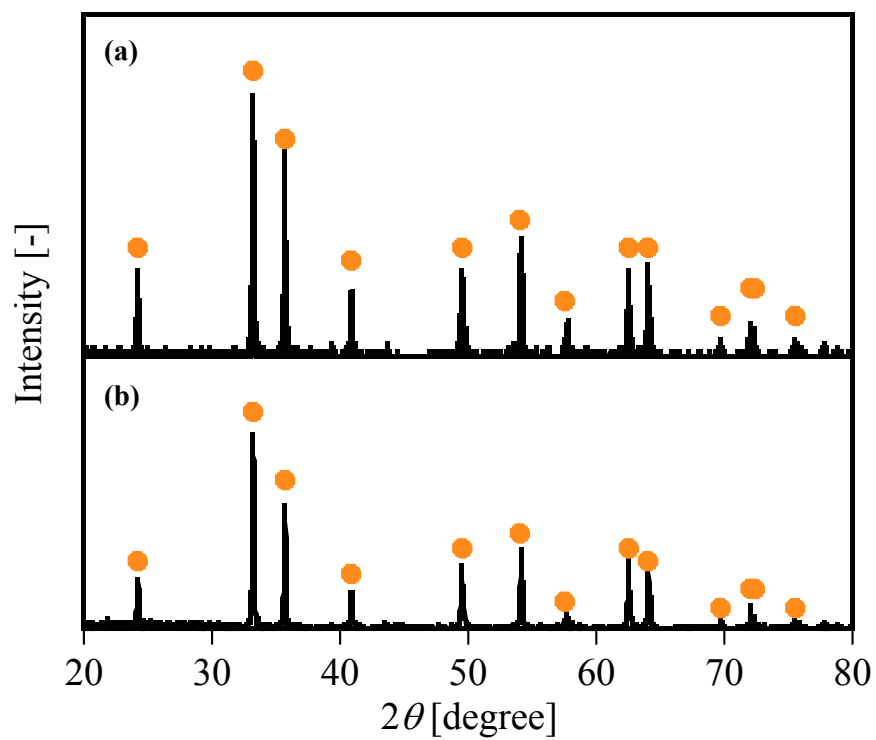


図 3.15 Fe_2O_3 触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、●: Fe_2O_3 (rhombohedral))

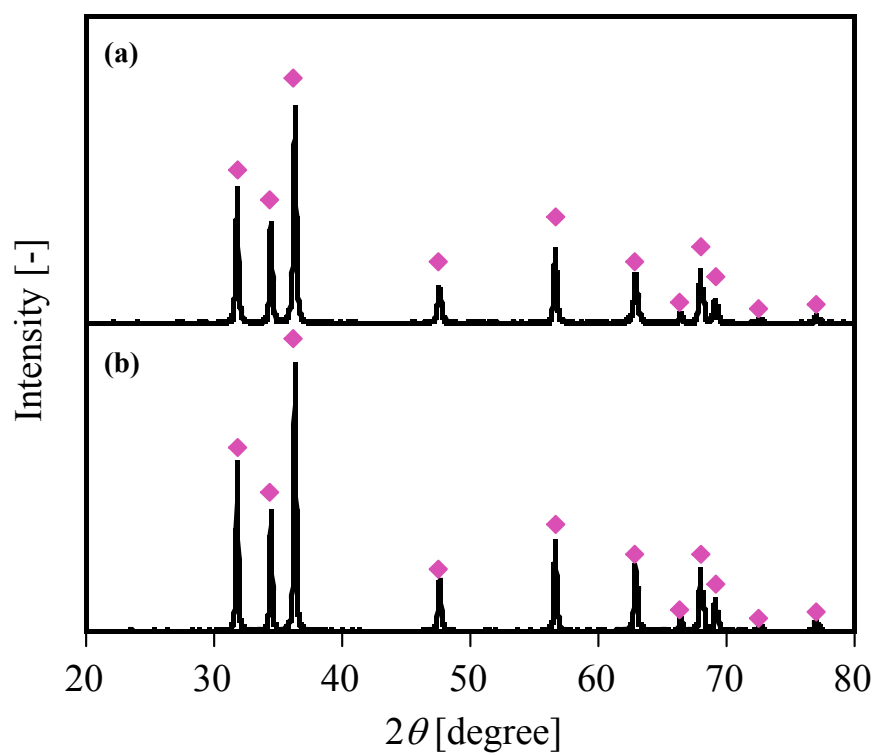


図 3.16 ZnO 触媒の XRD 測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、◆: ZnO(hexagonal))

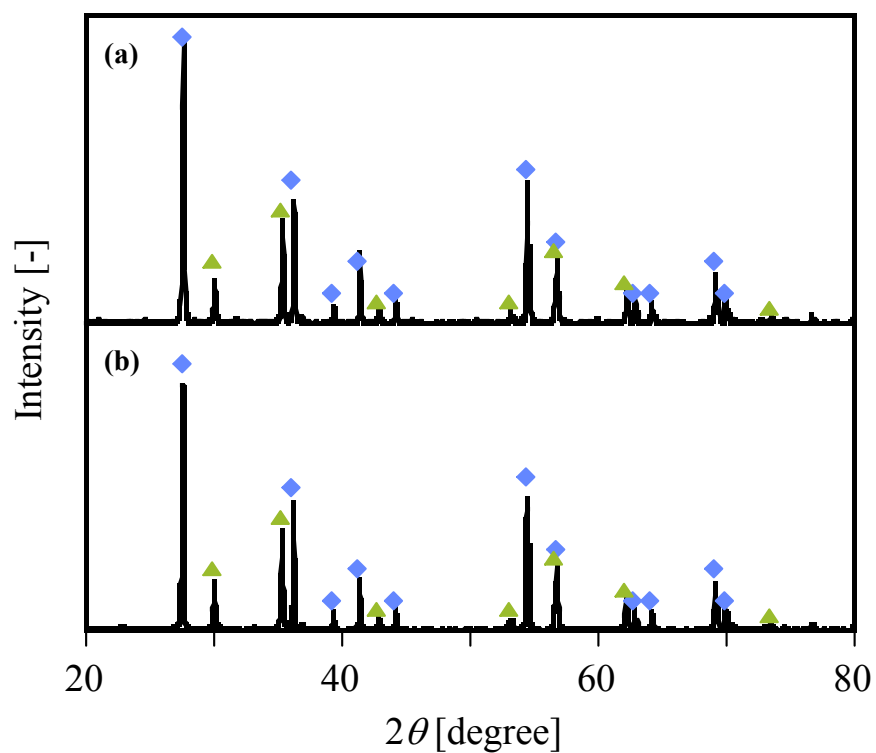


図 3.17 TiO₂-ZnO触媒のXRD測定結果

(a: 反応前、b: 反応後、▲: Zn₂TiO₄(cubic)、◆: TiO₂(rutile type, tetragonal))

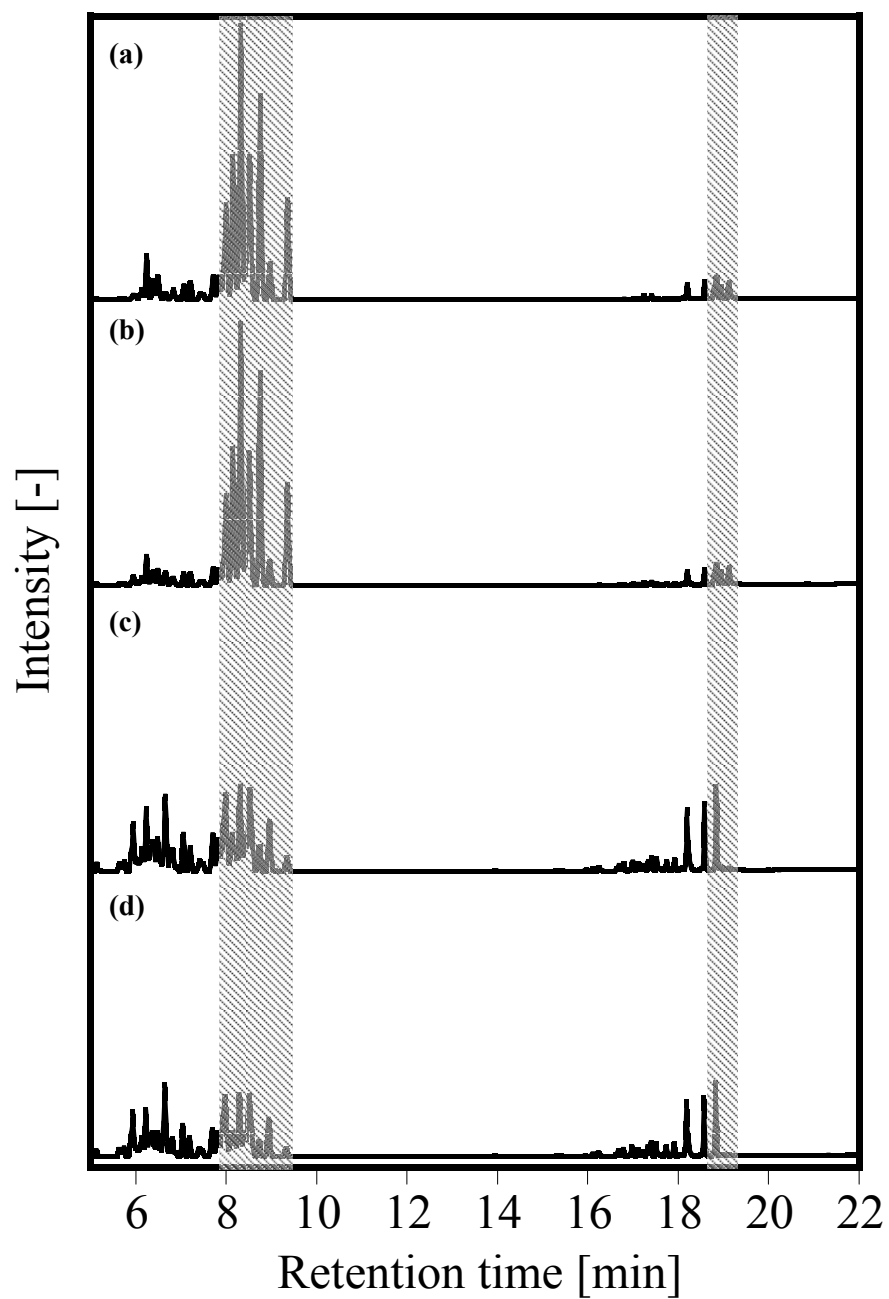


図 3.18 MoO₃使用時の反応基質、生成物のガスクロマトグラム

(a: 10min、b: 20 min、c: 40 min、d: 60 min、網掛: Octene 及び Octanol の保持時間)

表 3.1 60 分反応後の水に溶解している金属イオン量

	測定波長 [nm]	希釈率[-]	測定値[ppm]	触媒充填量に対する 溶出割合[%]
TiO ₂ (anatase type)	336.1	1/10	0.0033	6.6×10^{-5}
TiO ₂ (rutile type)	336.1	1/10	0.0021	4.2×10^{-5}
MoO ₃	202.0	1/1000	1.339	2.7
α -Al ₂ O ₃	396.1	1/10	0.0899	1.8×10^{-3}
WO ₃	207.9	1/10	1.505	3.0×10^{-2}
ZnO	202.5	1/10	0.3645	7.3×10^{-3}

3.1.2 固定床流通式反応装置への適用

触媒活性、安定性の見積りの結果を参考に、TiO₂(anatase type)、WO₃、Al₂O₃(α -type)の三つの金属酸化物に着目し、固定床流通式反応装置への適用を検討した。

(a) TiO₂

TiO₂がanatase typeからrutile typeへ転移する温度は、一般的には 800 ~ 1000 °Cとされている^[45]。一方、水分圧が大きいほど、その温度は下がることも知られている(図 3.19)^[49]。回分式反応装置による見積りにおいては、TiO₂(anatase type)の結晶構造はほとんど変化しなかった。このことはTiO₂を用いた酸触媒反応に関する既往の文献^[38]でも報告されている。一方、流通式反応装置においては、回分式反応装置による実験と比較して、高温高压水と長時間接触することでrutile typeに変化する可能性が考えられる。実際、フェノールの超臨界水酸化時における触媒の変化を、流通式反応装置を用いて検討した文献においてはanatase typeがrutile typeに変化することが報告されている^[50]。

本研究においても、焼成後の触媒を充填した触媒管に、亜臨界水及び超臨界水を流通させた結果、結晶構造は anatase type から rutile type に変化することが確認された。(3.2 節 図 3.22) 変化後の触媒を用いて 1-オクテンの酸触媒反応を行った時の、転化率および生成物収率と運転時間の関係を図 3.20 に示す。なお、実験条件は以下の通りである。

温度:	350 °C
圧力:	25 MPa
流量:	ポンプ流速一定 (常温常圧にて、水: 2 ml、1-オクテン: 0.1 ml)
触媒充填量:	2.86 g

結晶構造がrutileに変化したTiO₂も、酸触媒活性を示すことが確認できる。また、転化率、生成物収率とも運転時間によらず一定であり、数時間オーダーの運転では、触媒活性は低下しないことが確認された。

これらの結果を踏まえ、本研究においては市販のTiO₂(anatase type, 和光純薬工業製)を、高温高压水中でrutile typeに相転移させたものを、触媒として採用することにした。

(b)WO₃

3.1.1 項の検討より、WO₃は十分な酸触媒活性を示す一方、流通式反応装置に適用して長時間用いる場合、水への溶出が問題になる可能性が示された。ここで、Wと同族元素であるMoの酸化物の場合、担体を用いることで水への溶解性が変化し、特に担持率が少ない場合に水に不溶なMo酸化物が大部分になることが知られている^[45]。また、Al₂O₃を担体としたMoO₃/Al₂O₃を触媒として高温高压水中で反応を行った研究例も報告されている^[34]。そこで、本研究においても、WO₃をAl₂O₃に担持して用いることを検討した。

作成は含浸法で行い、詳細は既往の文献^[51]に従った。原料としては(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O(和光純薬工業製)および、担体として球形粒状のγ-Al₂O₃(日産ズードヘミー製)を用い、1wt%のWO₃/Al₂O₃を調製した。

調製した触媒を用いて、1-オクテンの酸触媒反応を行った。なお反応条件はTiO₂と同じであり、充填量は担体込みで 3.3 gである。転化率および生成物収率と運転時間の関係を図 3.21 に示す。

運転時間が短いうちには活性を示すが、時間の経過と共に徐々に失活していくことがわかる。失活した理由としては、WO₃が水に溶け出したためや、Al₂O₃担体がAlOOHに変化して表面積が減少し、有効に利用できるWO₃が減少したためなどが考えられる。高温高压水中で用いるには、調製法や原料の再検討が必要になると考えられる。

(c)α-Al₂O₃

TiO₂同様の製法にて粉末から顆粒状の触媒を作製し、使用を試みた。しかし、高压送液を行うと触媒が粉碎されて閉塞を引き起こし、使用することが出来なかった。α-Al₂O₃は成形性が悪く、調製時のプレス圧や焼成温度を再検討する必要があると考えられる。

次に球状に成形されている触媒を用いての検討を試みた。具体的にはγ-Al₂O₃(日産ズードヘミー製)を 1300 °Cで 3 h焼成してα-typeに転移させたものを用いた。XRD測定結果(図 3.22)より、α-typeに変化していることがわかる。この触媒を 5.68 g用いて反応を行ったところ、閉塞等は起こらなかったが、転化率が 0.02 程度と極めて小さかった。これは、1300 °Cで焼成したために、表面積が極めて小さくなってしまったためと考えられ、触媒調整の過程が重要であることがこのことから理解される。

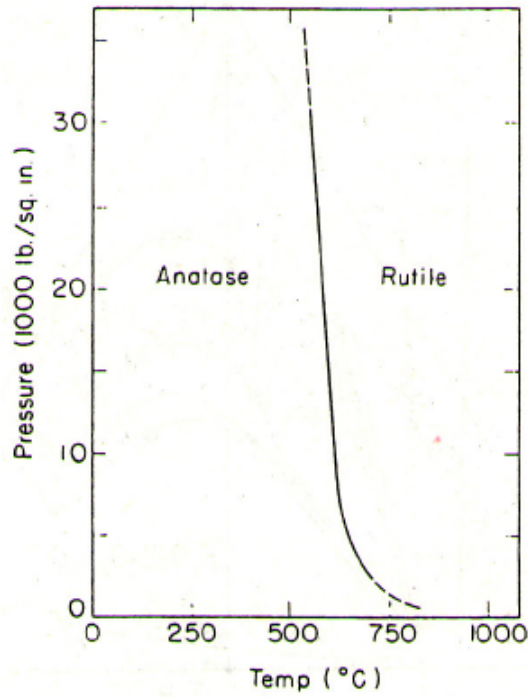


図 3.19 水分圧、温度に対するTiO₂の相図^[49]

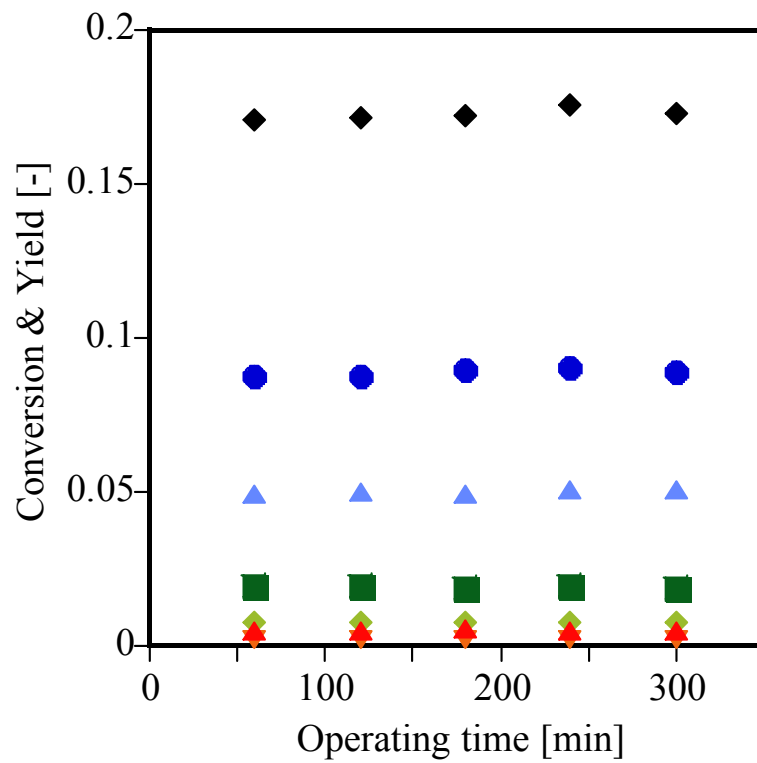


図 3.20 TiO₂使用時の転化率および収率と運転時間の関係

(◆: X₁-Octene ●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

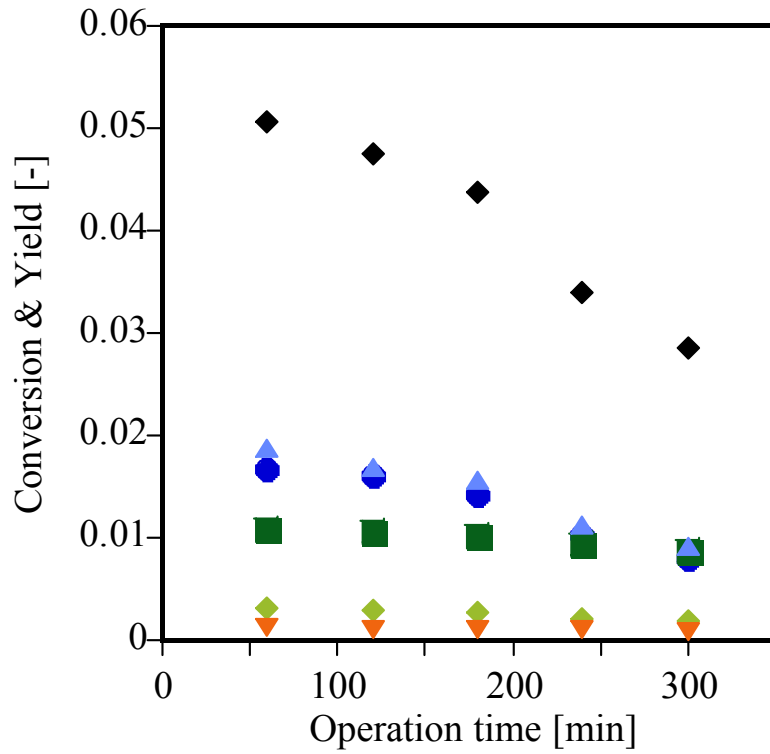


図 3.21 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 使用時の転化率および収率と運転時間の関係

(◆: X₁-Octene ●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene + 4-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

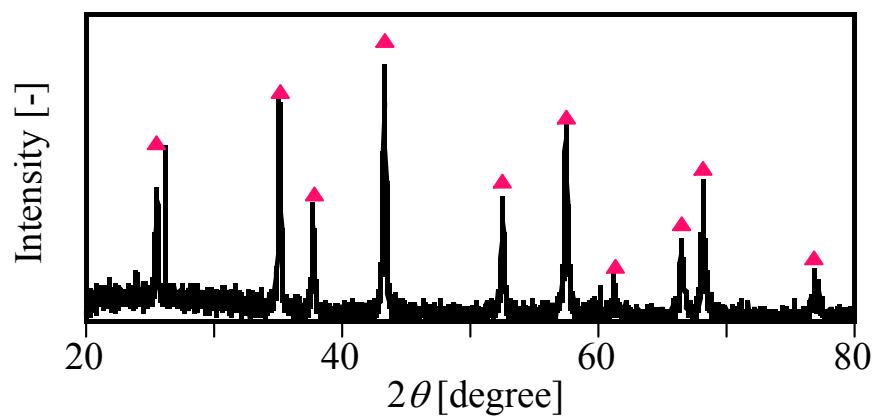


図 3.22 焼成後の Al_2O_3 (▲: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rhombohedral))

3.2 TiO₂のキャラクタリゼーション

前節の検討により、本研究ではTiO₂(anatase type, 和光純薬工業製)を原料とし、第二章三節に示す調製法で作製した顆粒状のTiO₂(rutile type)を流通式反応装置の酸触媒として用いることとする。本章では、調製したTiO₂についてキャラクタリゼーションを行った結果を示す。

まず以下に触媒の仕様として、キャラクタリゼーションの結果をまとめて記載し、その後に測定の詳細について述べる。

・触媒の仕様

組成式:	TiO ₂
結晶型:	Rutile type, Tetragonal (Anatase type, Tetragonal をわずかに含む)
形状:	顆粒
粒径:	500 ~ 710 μm
見かけ密度:	1.3 g/cm ³
相対密度:	0.29
BET比表面積:	12.29 m ² /g

・結晶型について

結晶型は XRD によって測定した。亜臨界水及び超臨界水によるコンディショニング後の触媒、反応に使用した後の触媒についての測定結果を図 3.23 に示す。結晶型はほぼ全てが rutile type であることがわかる。わずかに anatase type の存在も確認されるが、反応前後で相対ピーク強度はほとんど変化しておらず、安定した条件の元で測定が出来ていると考えられる。

・形状と粒径について

本研究ではペレット状に加圧成形した触媒を砕いて用いているため、形状は顆粒状となる。また、破碎した触媒をふるいで分級して用いており、用いたふるいの目から、粒径は 500 ~ 710 μm であると考えられる。

・見かけ密度と相対密度について

見かけ密度は、加圧成形したペレットの厚みを測定することで求めた。500 °C焼成後のペレット

の厚さを5カ所測定し、その平均をとったところ2.226 mmであった。加圧成形に用いたアルミリングの直径は40 mmであり、TiO₂量は3.5 gであることを考えると、見かけ密度は1.3 g/cm³であることがわかる。

ここでTiO₂(rutike type)の真密度は4.27 g/cm³であるため^[45]、相対密度は0.29と求まる。

・BET 比表面積について

本研究で用いた触媒は、細孔がそれほど発達したものではないと予想されるため、吸着等温線はBET型になると想定される。図3.23にBETプロットを示すが、直線に良く乗っていることがわかる。このプロットより求めたBET比表面積は、12.29 m²/gであり、表面積の大きくない触媒であることがわかる。

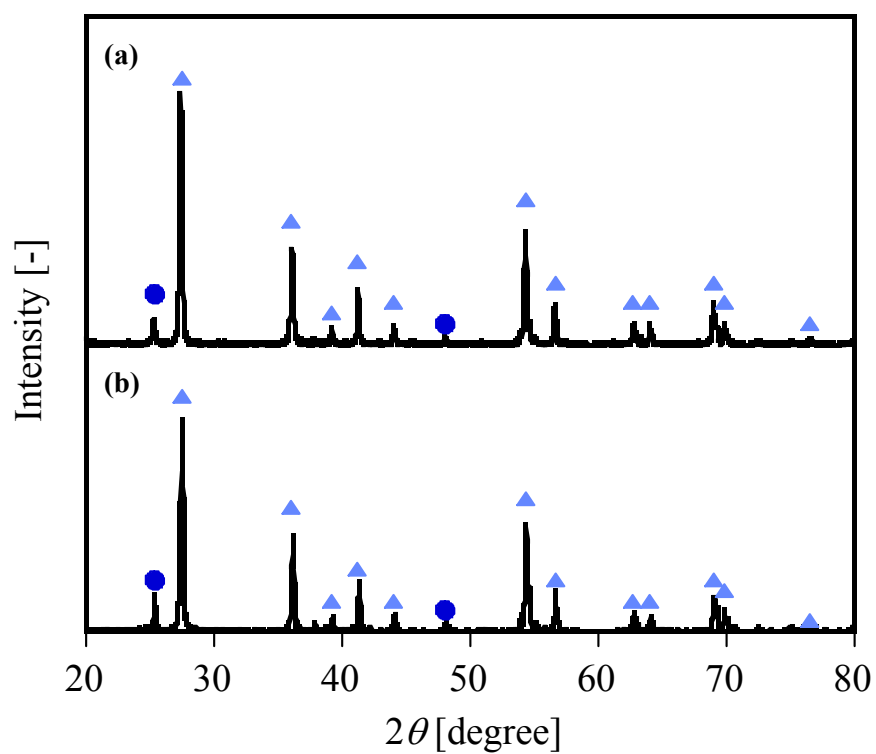


図 3.22 TiO₂触媒のXRD

(a: コンディショニング後、b: 反応後、▲: rutile type、●: anatase type)

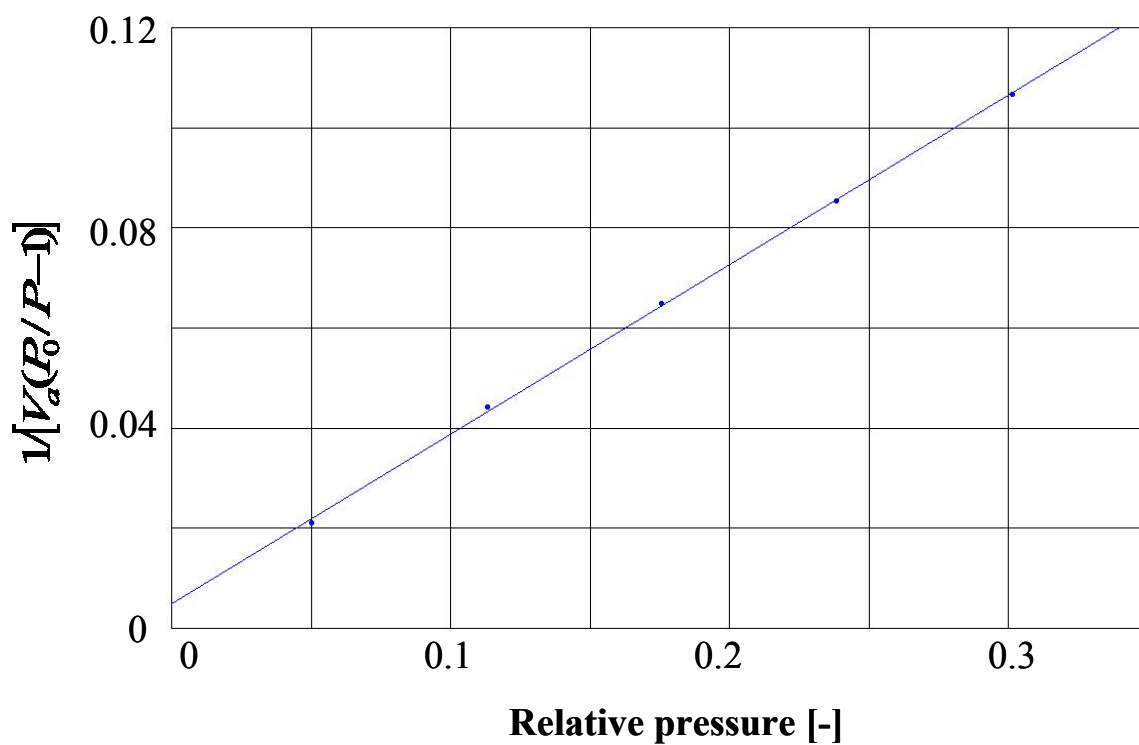


図 3.23 BET プロット

3.3 拡散が反応に与える影響の評価

速度論的解析を行うに当たり、物質の移動過程が、触媒反応に与える影響について評価を行った。固体触媒反応における物質移動過程には、触媒粒子外表面における移動過程と触媒粒子内における移動過程があり、本節ではそれぞれの物質移動過程が反応に与える影響を計算から求めた結果を示す。物質移動過程については化学工学便覧^[51]に詳しく記載されており、本節全体にわたって参考にした。また、評価の詳細については既往の文献^{[41][53]}も参考にした。

3.3.1 触媒粒子外表面での物質移動過程

触媒粒子外表面での物質移動過程による影響は、流体本体と粒子外表面における反応基質の濃度差を計算することで見積もる。流体境膜における成分 A の物質収支より、以下の式が成り立つ。

$$k_c a_m (C_{Ab} - C_{As}) = -r_A \quad (3.1)$$

k_c : 物質移動係数、 a_m : 触媒質量あたりの表面積

C_{Ab} : 流体本体のA濃度、 C_{As} : 粒子外表面のA濃度

r_A : 触媒質量あたりの反応速度

(3.1)式の辺々に含まれる係数 k_c 、 a_m 、 r_A を計算することで、必要な $C_{Ab}-C_{As}$ が求まる。

①物質移動係数 k_c についてはSherwood数の定義より以下の関係が成り立つ。

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{Am}} \quad (3.2)$$

Sh : Sherwood数、 D_{Am} : 成分Aの分子拡散係数

また、触媒を充填したカラムについては、以下の若尾らの相関式^[54]が成立する。

$$Sh = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad (3.3)$$

Sc : Schmidt数、 Re : Reynolds数

Schmidt 数および Reynolds 数は以下の式で定義される。

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Am}} \quad (3.4)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (3.5)$$

ρ : 流体密度、 μ : 流体粘度、 u : 流体の線流速、 d_p : 触媒粒径

流体に関する物性は H2O properties ver. 5.1^[6] で計算した値を用いる。あとは成分 A の分子拡散係数 D_{Am} が求まれば、物質移動係数 k_C は求まる。見積りの対象である速度論的解析は、液相領域から超臨界領域に渡って行ったため、それぞれの領域について D_{Am} を求める。

・液相領域

Wilke-Chang 式^[55]を用いて推算を行った。溶媒中で成分 A の濃度が無限小であるとき、相互拡散係数 D_{Am} は以下の式で表される。

$$D_{Am} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M)^{1/2} T}{\eta V_A^{0.6}} \quad (3.6)$$

ϕ : 溶媒の会合係数 ($H_2O = 2.6$ ^[52])、 M : 溶媒の分子量

T : 絶対温度[K]、 η : 溶媒の粘度[cP]

V_A : 成分 A の標準沸点における分子容[cm³/g-mol]

(同炭素数のアルカンであり、沸点も近い(125.67 °C^[43])オクテンの値、

$V_{A, n-Octane} = 162.9$ ^[56]で近似した。)

・超臨界領域

流体中における相互拡散係数の一般的な推算式として、以下の Einstein-Stokes 式がある。

$$D_{Am} = \frac{k_B T}{6\pi\sigma_A\eta} \quad (3.7)$$

k_B : ボルツマン定数、 σ_A : 拡散分子 A の分子半径、 η : 流体粘度

一方、超臨界水の自己拡散係数については、以下の推算式が提案されている^[57]。

$$\rho D_W = 2.24 \times 10^{-6} T^{0.763} \quad (3.8)$$

ρ : 水密度[g/cm³], D_W : 超臨界水の自己拡散定数[cm²/s]

T : 絶対温度[K]

ここで(3.7)式の拡散分子として水の値を代入すれば、(3.8)式と一致するはずであるが、結果は一致しない。これはEinstein-Stokes式が必ずしも超臨界水中の拡散に適用できる式ではないためである。そこで既往の文献^[41]に従い、Einstein-Stokes式から相互拡散係数、水の自己拡散係数を求める際の違いは、拡散分子の分子半径 σ_A だけであることに着目し、以下の式から相互拡散係数 D_{Am} を求める。

$$\frac{D_{Am}}{D_W} = \frac{\sigma_W}{\sigma_A} \quad (3.9)$$

σ_W : 水の分子半径(= 2.641 Å^[58])

σ_A : 拡散分子Aの分子半径(1-Octene = 6.663 Å^[59])

②触媒質量あたりの表面積 a_m については以下の式が成り立つ。

$$a_m = 6 / d_p \rho_p \quad (3.10)$$

d_p : 触媒粒径、 ρ_p : 見かけ触媒密度

③触媒質量あたりの反応速度 r_A は以下の式から求める。

$$-r_A = \frac{m C_{A0} X_A}{\rho W} \quad (3.11)$$

m : 流体の質量流速、 C_{A0} : 成分Aの初期濃度

X_A : 成分Aの転化率、 ρ : 流体密度、 W : 触媒充填量

以上の式から $C_{Ab}-C_{As}$ が求まる。評価は $C_{Ab}-C_{As} / C_{Ab}$ の値で行う。1-オクテン反応の速度論的解

析における実験値を代入した結果を表 3.2 に示す。一般的に $C_{Ab}-C_{As}/C_{Ab}$ の値が数%以下だと境界膜内での物質移動過程は無視でき^[58]、本実験において、触媒粒子外表面での物質移動過程による影響は無視できることがわかった。

3.3.2 触媒粒子内の物質移動過程

触媒粒子内の物質移動過程は、Thiele 数 ϕ を計算することによって行う。Thiele 数は以下のように定義される。

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k\rho_p}{D_{eA}}} \quad (3.12)$$

R : 触媒半径、 k : 反応速度定数

ρ_p : 見かけ触媒密度、 D_{eA} : 有効拡散係数

本系は 1-オクテンの一次反応であると仮定した。

ここで粒子内拡散が見かけの反応速度に与える影響の尺度である、触媒有効係数 η は以下の式で表される。

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (3.13)$$

実験により観測される反応速度と 1-オクテン濃度の関係は、反応速度定数 k だけでなく、触媒有効係数 η の情報を含んでいる。すなわち以下の式が成立する。

$$-r_A = \eta k C_{1-Octene} \quad (3.14)$$

上記の(3.12)～(3.14)式から Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η 、反応速度定数 k が求まる。

有効拡散係数 D_{eA} については、本実験のような微少な粉体を成形して得られる触媒粒子について、次式で表されるランダム細孔モデル^[60]が提案されている。

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_i^2(1+3\varepsilon_a)}{1-\varepsilon_a} \frac{1}{1/D_{KA}(r_i)+1/D_{Am}} + \varepsilon_a^2 \frac{1}{1/D_{KA}(r_a)+1/D_{Am}} \quad (3.15)$$

ε_i : ミクロ細孔の空隙率、 ε_a : マクロ細孔の空隙率

D_{KA} : ミクロ細孔、マクロ細孔に対応するKnudsen拡散係数

ここで、本実験で用いた触媒はBET比表面積が大きくなく、細孔の発達していないrutile typeであることから、粉体同士の間隙に生じるマクロ細孔が支配的であると考えられる。このような場合にも(3.15)式は適用でき、すなわち $\varepsilon_i = 0$ 、 $\varepsilon_a = \varepsilon$ とすると以下の式で表される。

$$D_{eA} = \varepsilon^2 \frac{1}{1/D_{KA} + 1/D_{Am}} \quad (3.15')$$

ε : 触媒粒子の空隙率

ここで Knudsen 拡散係数は以下の式で表される。

$$D_{KA} = 3.067r_e \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (3.16)$$

r_e : 細孔半径[m]、 M_A : 成分Aの分子量[kg/mol]

細孔半径 r_e は以下の関係式から計算される。

$$r_e = 2V_g / S_g \quad (3.17)$$

$$V_g = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_b} \quad (3.18)$$

V_g : 細孔容積、 S_g : 細孔表面積、 ρ_b : 触媒の真密度

以上の式より Knudsen 拡散係数を見積もると、前節で求めた分子拡散係数と比較して2～3オーダー程度大きいことがわかる(表 3.2)。よって本実験の条件では、分子拡散が支配的であると考えられ、(3.15')式はさらに次式のように書き換えられる。

$$D_{eA} = \varepsilon^2 D_{Am} \quad (3.15'')$$

以上の検討から求めたThiele数 ϕ と触媒有効係数 η を表3.2に示す。ここでThiele数 ϕ は5以上で拡散律速、0.1以下で反応律速とされる^[52]。Thiele数 ϕ はほとんどの温度域で0.1以下であり、触媒有効係数 η の値も1に十分近いことを考えると、本実験では拡散の影響はほとんど無視でき、反応律速の情報を得られていると見なすことが出来る。

3.3.3 反応基質の異なる実験に関する見積り

反応基質を変えて行った実験のデータについても同様の解析を行った。ただし、分子容 V_A は、2-オクテンの場合は1-オクテンの値で、2-オクタノールの場合は1-オクタノールの値(=157.7^[56])で代用し、分子半径は共に1-オクテンの値で代用した。結果を表3.3、3.4に示す。

反応基質が2-オクテンの場合には、触媒粒子外表面、触媒粒子内のどちらの移動過程も反応に影響を与えておらず、完全な反応律速であると考えられる。

一方、反応基質が2-オクタノールの場合には、触媒粒子外表面の移動過程はどの温度域でも無視できるものの、触媒粒子内の移動過程は400℃程度まではほとんど影響を与えないが、410℃程度の高温になると影響が出てくることがわかる。これは高温における脱水反応の速度が非常に速いことに由来していると考えられる。ただし、それでもThiele数 ϕ の値は0.4程度と、拡散律速とされる5に比べると、反応律速の0.1に近く、触媒有効係数 η の値も0.9程度であるため、反応速度の情報を十分に拾えていると考えられる。

表 3.2 拡散が反応に与える影響の評価
(反応基質: 1-オクテン)

Temperature [°C]	$(C_{Ab}-C_{As})/C_{Ab}$ [%]	D_{am} [m ² /s]	D_{KA} [m ² /s]	ϕ [-]	η [-]
290	0.019 ~ 0.026	1.4×10^{-8}	2.0×10^{-5}	0.041 ~ 0.049	1.0
310	0.033 ~ 0.070	1.6×10^{-8}	2.0×10^{-5}	0.049 ~ 0.064	1.0
330	0.068 ~ 0.097	1.8×10^{-8}	2.1×10^{-5}	0.069 ~ 0.082	1.0
350	0.076 ~ 0.14	2.0×10^{-8}	2.1×10^{-5}	0.078 ~ 0.087	1.0
365	0.082 ~ 0.13	2.3×10^{-8}	2.1×10^{-5}	0.078 ~ 0.090	1.0
380	0.093 ~ 0.11	2.8×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.079 ~ 0.085	1.0
390	0.045 ~ 0.066	5.9×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.055 ~ 0.066	1.0
400	0.088 ~ 0.13	7.7×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.078 ~ 0.085	1.0
410	0.14 ~ 0.19	8.9×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.11 ~ 0.12	0.99
420	0.26 ~ 0.33	9.9×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.15 ~ 0.16	0.99

表 3.3 拡散が反応に与える影響の評価

(反応基質: 2-オクテン)

Temperature [°C]	$(C_{Ab}-C_{As})/C_{Ab}$ [%]	D_{am} [m ² /s]	D_{KA} [m ² /s]	ϕ [-]	η [-]
330	0.11 ~ 0.12	1.8×10^{-8}	2.1×10^{-5}	0.075 ~ 0.086	1.0
380	0.092 ~ 0.094	2.8×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.076 ~ 0.082	1.0
400	0.061 ~ 0.068	7.7×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.070 ~ 0.075	1.0

表 3-4 拡散が反応に与える影響の評価

(反応基質: 2-オクタノール)

Temperature [°C]	$(C_{Ab}-C_{As})/C_{Ab}$ [%]	D_{am} [m ² /s]	D_{KA} [m ² /s]	ϕ [-]	η [-]
330	0.29 ~ 0.38	1.8×10^{-8}	2.1×10^{-5}	0.14 ~ 0.15	0.99
365	0.59 ~ 0.74	2.4×10^{-8}	2.1×10^{-5}	0.22 ~ 0.23	0.97
380	0.59 ~ 0.72	2.8×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.22 ~ 0.23	0.97
390	0.41 ~ 0.60	5.9×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.19 ~ 0.19	0.98
400	0.97 ~ 1.4	7.7×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.29 ~ 0.31	0.95
410	1.9 ~ 2.1	8.9×10^{-8}	2.2×10^{-5}	0.40 ~ 0.42	0.91

4. 1-オクテンの酸触媒反応

本章では、1-オクテンの酸触媒反応系において起こっている反応の詳細について検討した結果を述べる。

4.1 生成物質の定性

測定後サンプルの分析例として、290 °C ~ 450 °Cまでの幅広い温度域で検討を行った実験で得られたガスクロマトグラムを図 4.1、4.2 に示す。測定はGC-FIDにて行った。なお、転化率に応じて図 4.1 と 4.2 の縦軸倍率は変更している。反応条件は以下の通りである。

圧力：	25 MPa
1-オクテン初期濃度：	0.10 mol/L
W/F：	8.0 [g s/cm ³]

保持時間 2 ~ 3 分の大きなピークは溶媒のピークであり、その他が 1-オクテンと生成物のピークである。温度により選択性は異なるものの、ピークはどの温度においても、保持時間 7.5 分 ~ 10 分に反応基質の 1-オクテンを含めて 8 つ、保持時間 18 分 ~ 20 分に 3 つが確認された。なお、450 °C のクロマトグラムには保持時間 6 分 ~ 7 分に微少なピーク群が観測されるが、これは高温による熱分解生成物のピークであると考えられる。これらのピークは 430 °C のクロマトグラムからはほとんど確認されなかったため、基質の熱分解による影響が無視できなくなる境界は、450 °C 程度にあると考えられる。

標準的なクロマトグラムとして、400 °C の測定結果を拡大したものを図 4.3、4.4 に示す。また、標準物質の保持時間との比較により、生成物質の同定を行った結果を表 4.1 に示す。なお、保持時間順で 7 番目の物質は標準物質が手に入らなかったため、標準物質との比較によっては定性できていない。

標準物質と保持時間を比較することによる定性に加え、マススペクトルから生成物を分析するため、GC-MSによる測定を行った。測定サンプルは上記と同様 400 °Cにおいて反応を行ったものである。なお、測定に用いたカラムはGC-FIDとは異なるものであるが、共に中極性カラムであって、吸着成分とその比に近いこと、また得られたクロマトグラムが極めて類似した形状をしていること

から、両者は同じような分離ができていると考えられる。

図 4.5 ~ 4.7 にトータルイオンクロマトグラムとその拡大図を、図 4.8 ~ 4.17 に各ピークのマススペクトルを載せる。また、表 4.1 に、標準スペクトルとのシミュリティ検索で 5 番以内にヒットした物質のうち、元素や炭素数の観点から見て可能性のある物質を、GC-FID 測定による定性結果との比較の形で記載した。

これらの分析結果を総合的に判断し、反応後サンプルに含まれる物質の定性を行った。基質である 1-オクテン(C_8H_{16})を含む、保持時間が短い物質群については、GC-MSの測定結果から組成式が C_8H_{16} の物質であることが確認される。標準物質との比較も合わせると、二重結合が内部に異性化した直鎖オレフィンが主な物質であり、わずかに分枝オレフィンを含んでいると考えられる。一方、保持時間の長い物質群は、組成式が $C_8H_{18}O$ で表される、直鎖の 2 級アルコールであるとされる。なお、GC-MSの測定結果では C_8H_{18} の物質がわずかに検出されているが、二重結合の水素化に必要な水素源が存在しないこと、また量が少ないことから、試薬に含まれる不純物であると考えられる。よって、本実験において反応後サンプルに含まれる生成物は、2-オクテン(cis, trans)、3-オクテン(cis, trans)、4-オクテン(cis, trans)、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール及び C_8 の分枝オレフィンであることが確認された。

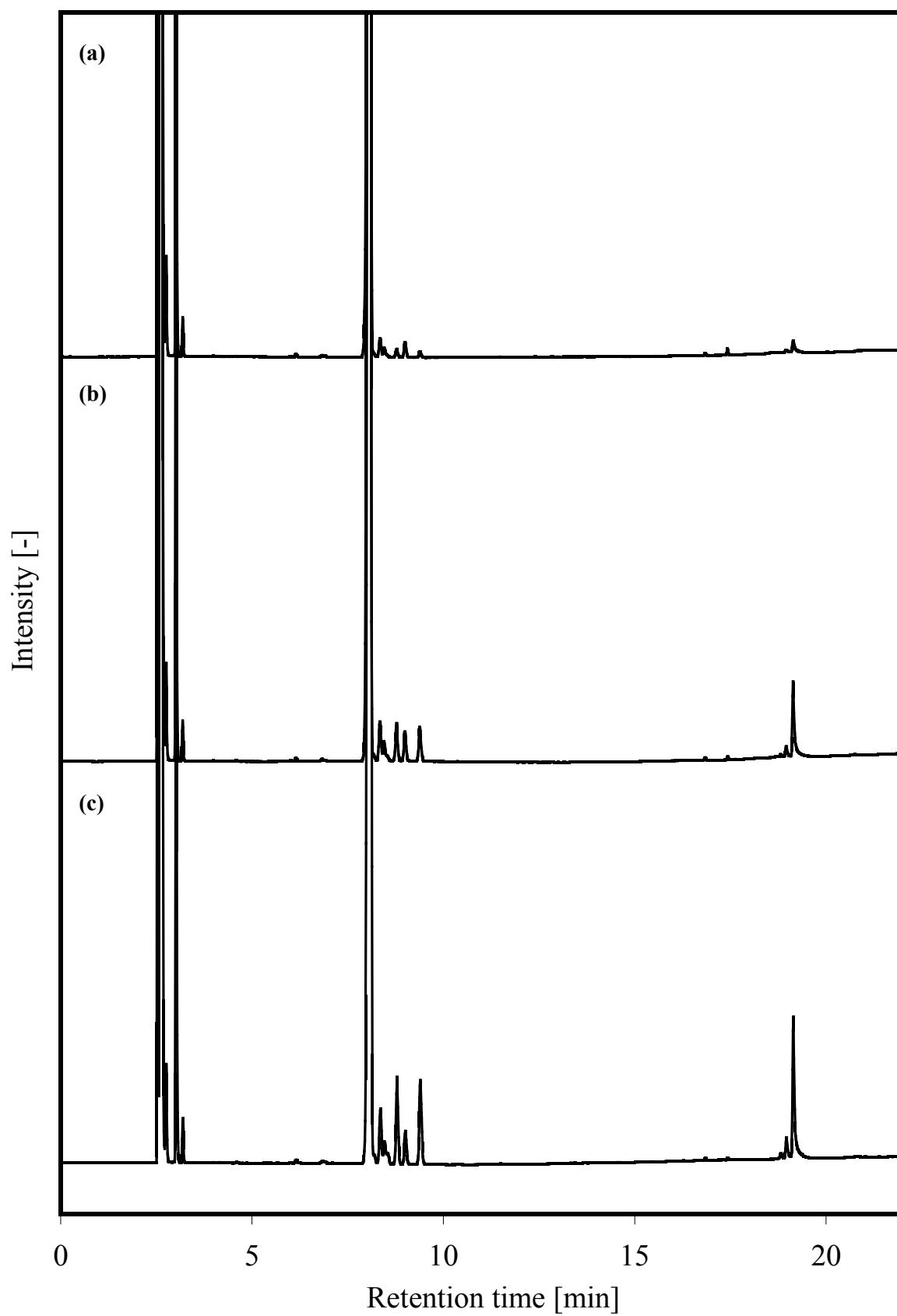


図 4.1 ガスクロマトグラム の例 (a: 290 °C、b: 330 °C、c: 365 °C)

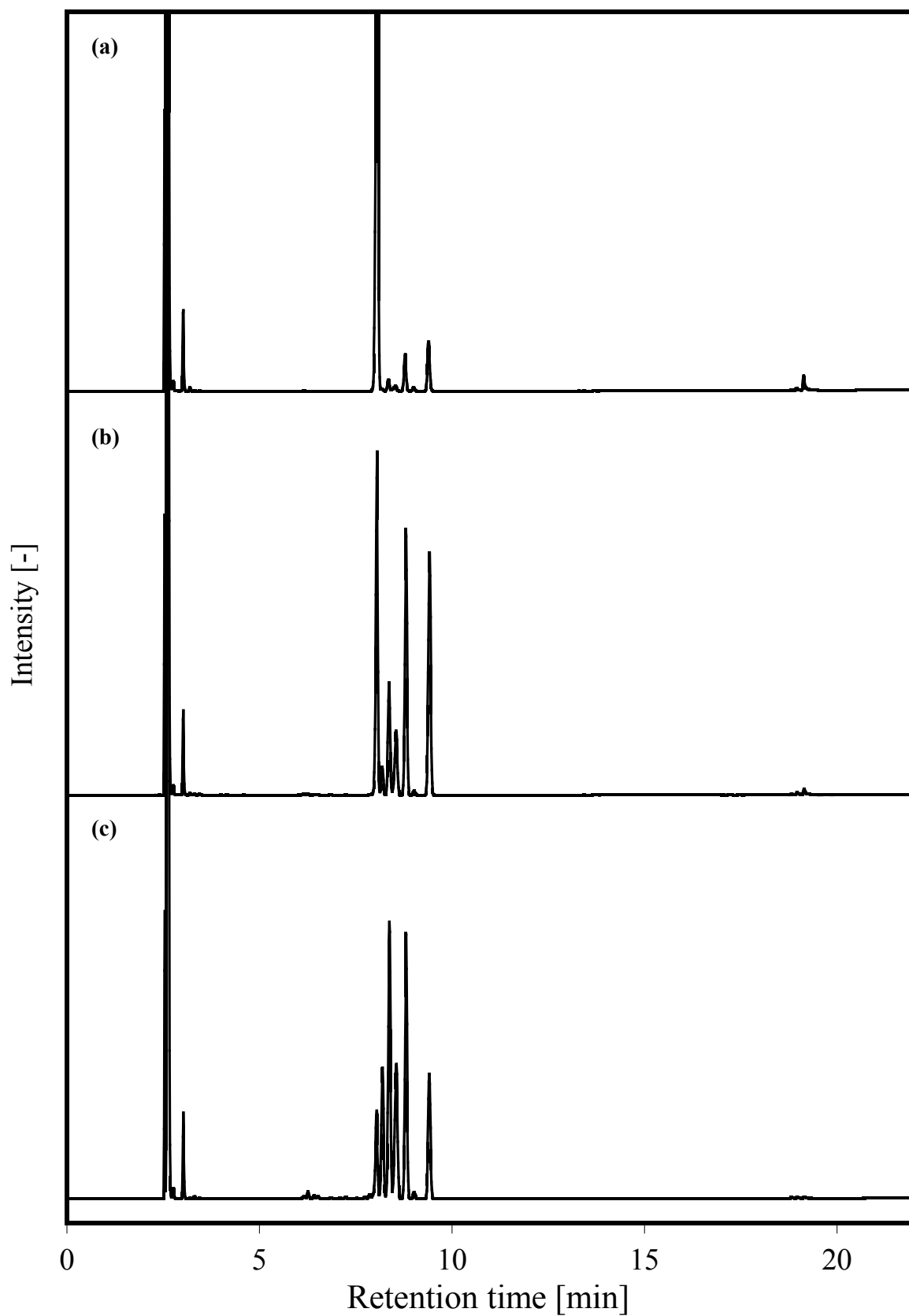


図 4.2 ガスクロマトグラム の例 (a: 400 °C、b: 430 °C、c: 450 °C)

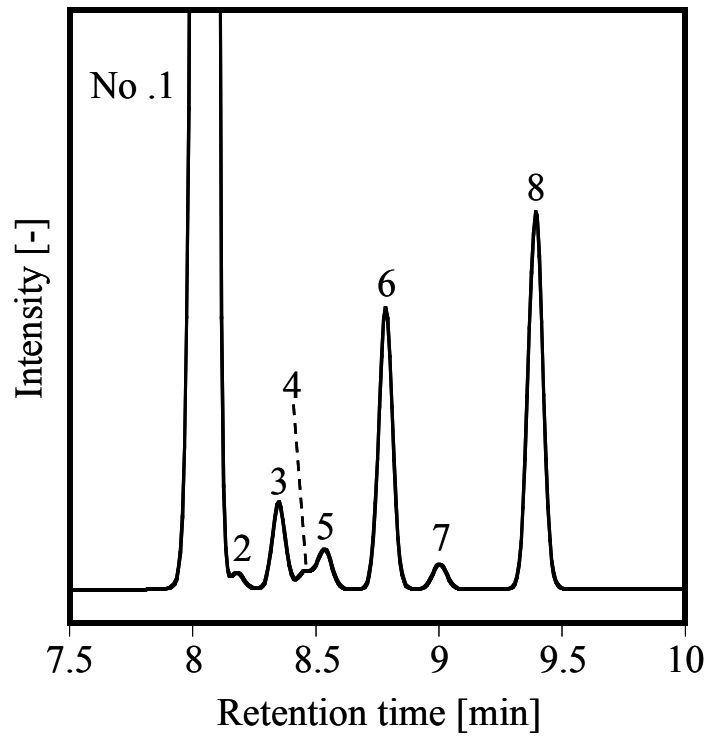


図 4.2 ガスクロマトグラム拡大図 (400 °C、保持時間 7.5 ~ 10 分)

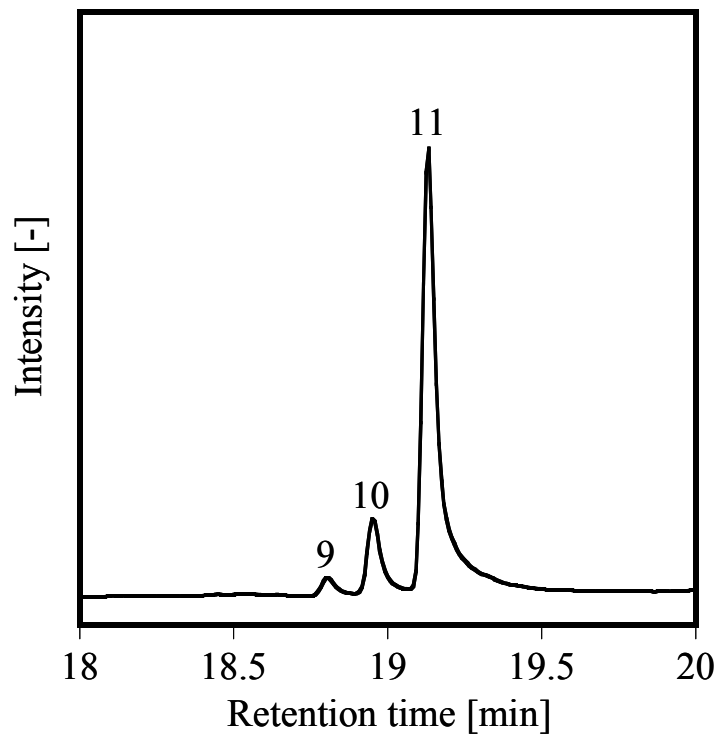


図 4.2 ガスクロマトグラム拡大図 (400 °C、保持時間 18 ~ 20 分)

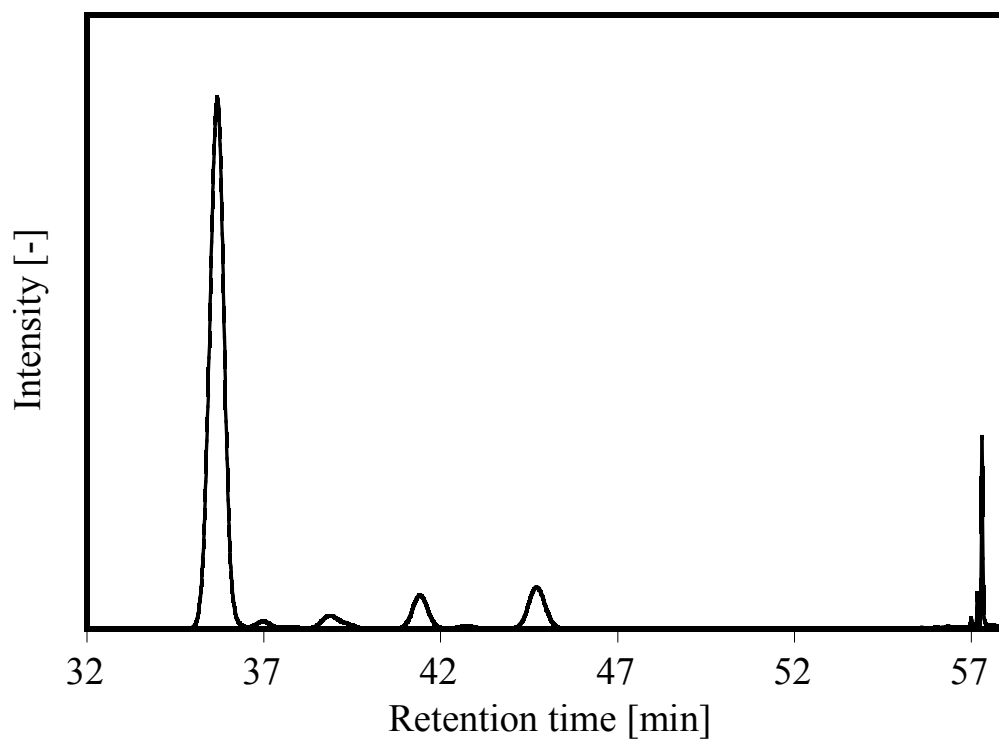


図 4.5 トータルイオンクロマトグラム

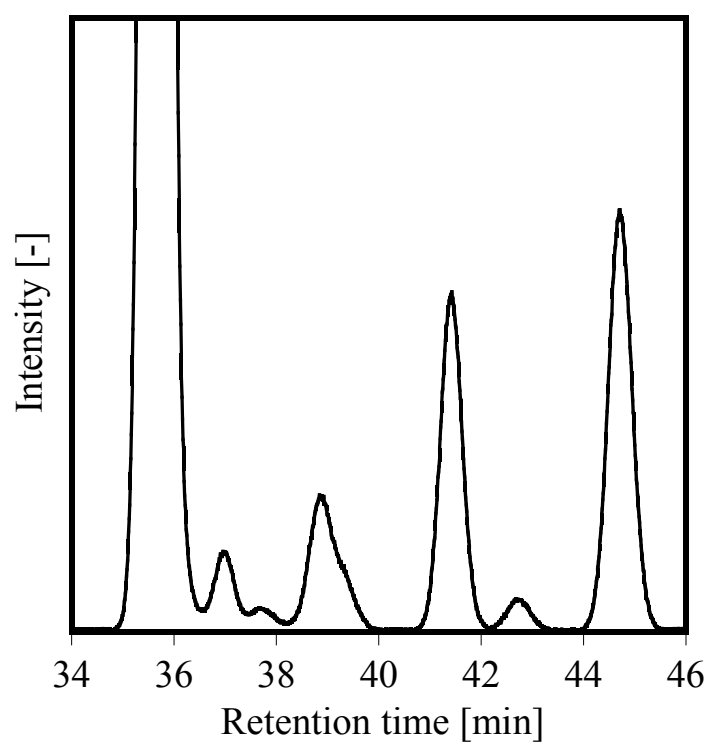


図 4.6 トータルイオンクロマトグラム (保持時間 34 ~ 46 分)

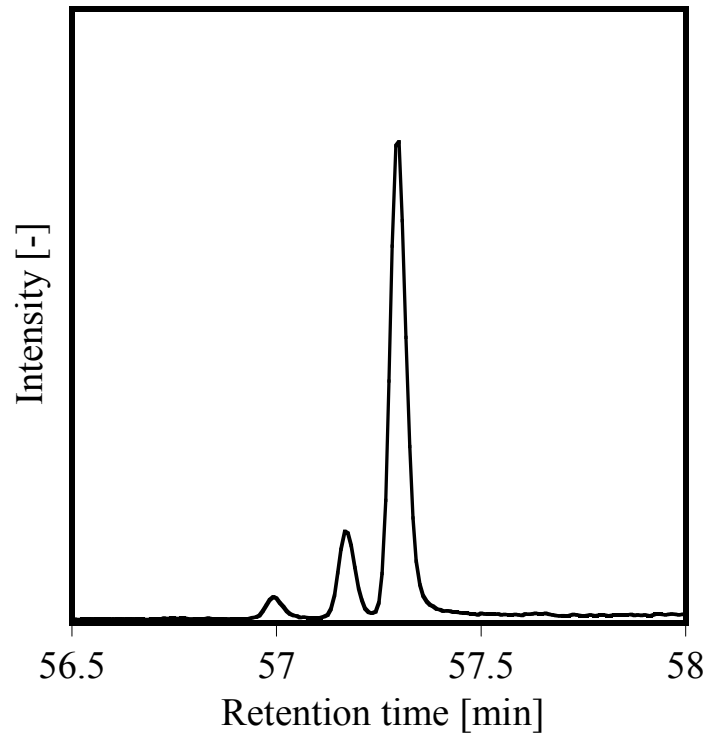


図 4.7 トータルイオンクロマトグラム (保持時間 56.5 ~ 58 分)

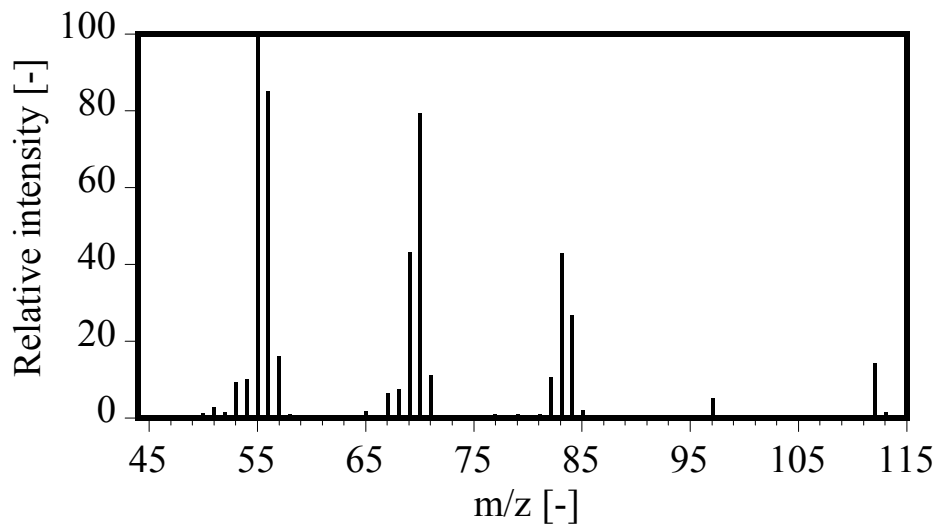


図 4.8 MS スペクトル (保持時間 35.7 分)

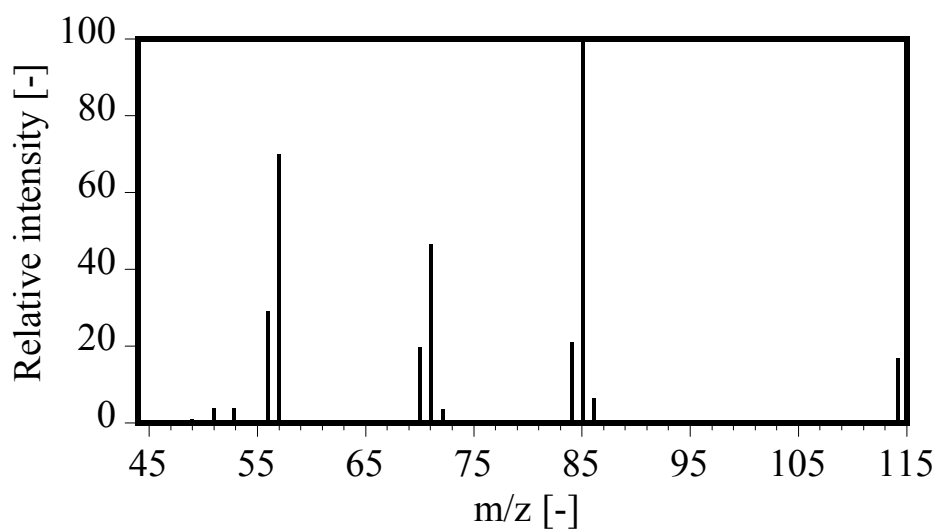


図 4.9 MS スペクトル (保持時間 37.0 分)

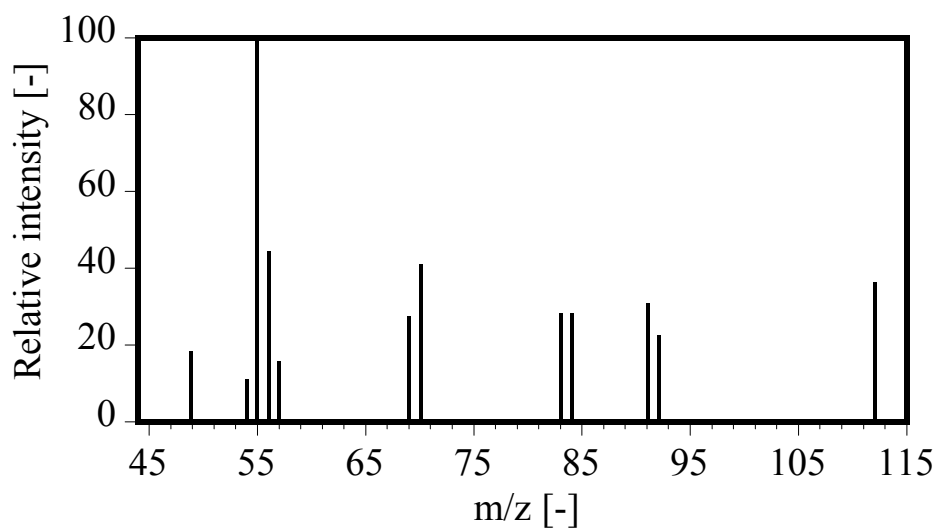


図 4.10 MS スペクトル (保持時間 37.7 分)

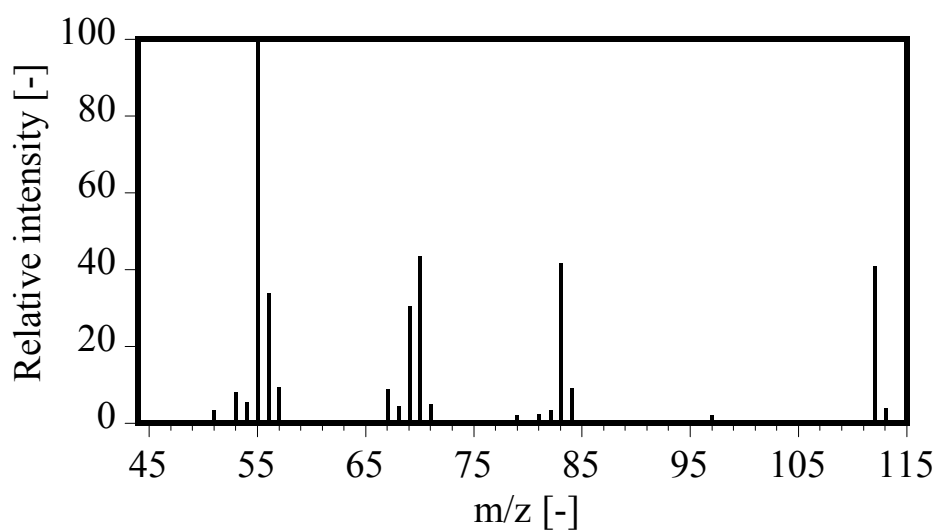


図 4.11 MS スペクトル (保持時間 38.9 分)

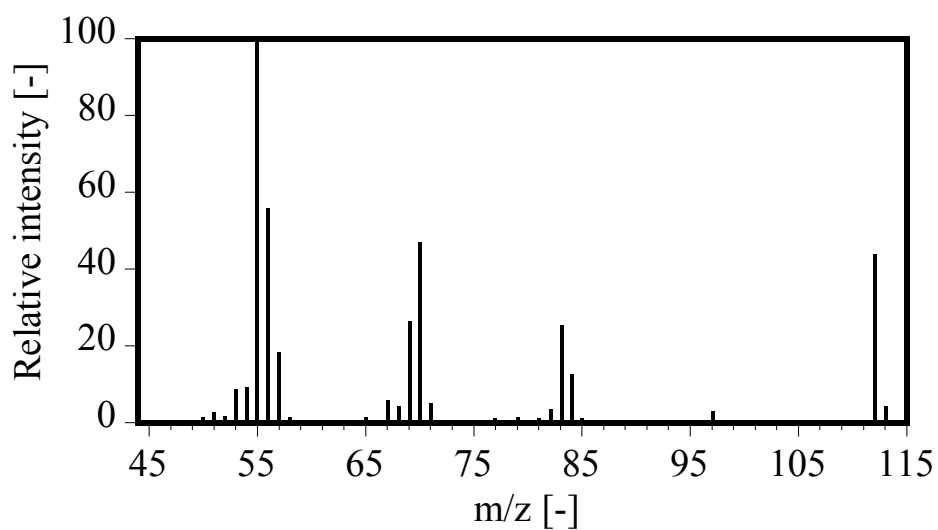


図 4.12 MS スペクトル (保持時間 41.4 分)

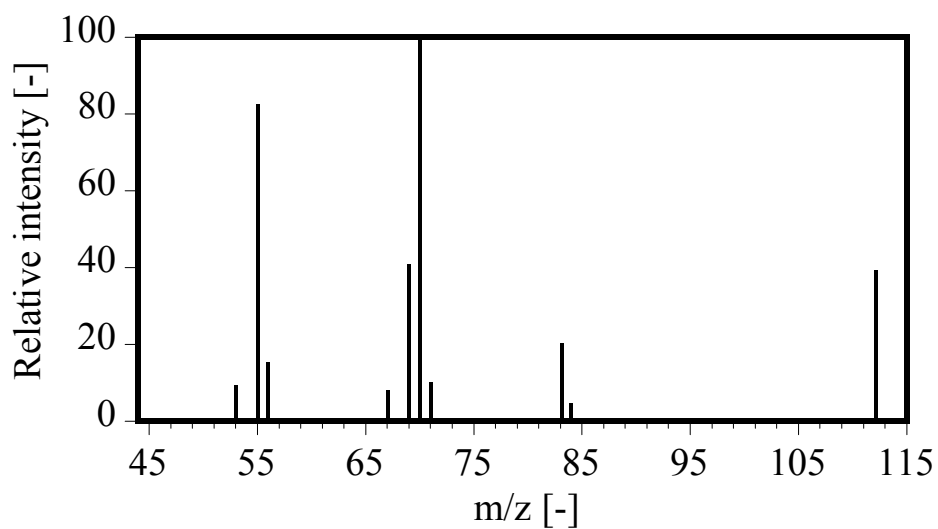


図 4.13 MS スペクトル (保持時間 42.7 分)

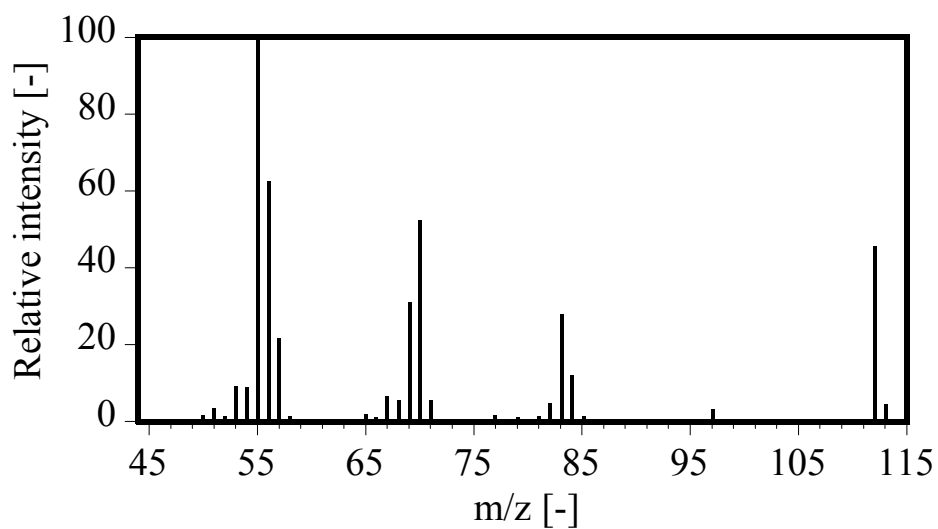


図 4.14 MS スペクトル (保持時間 44.7 分)

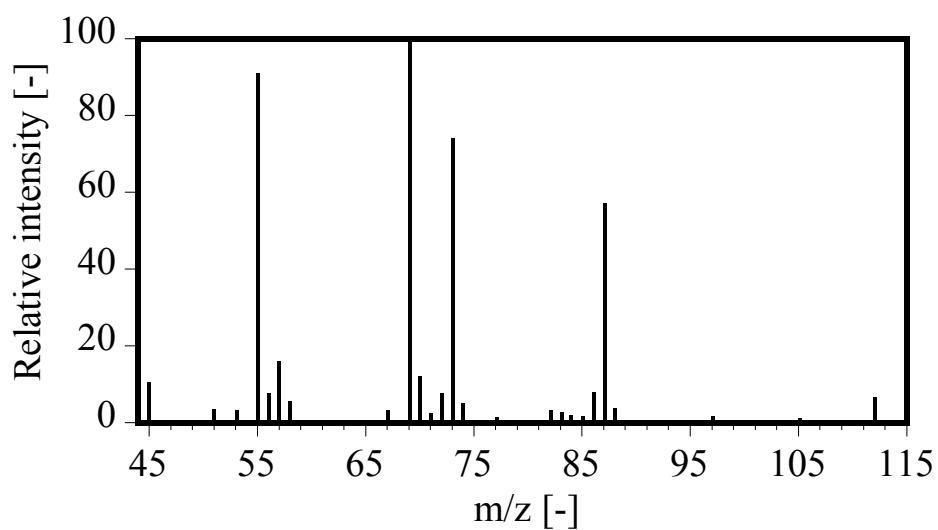


図 4.15 MS スペクトル (保持時間 57.0 分)

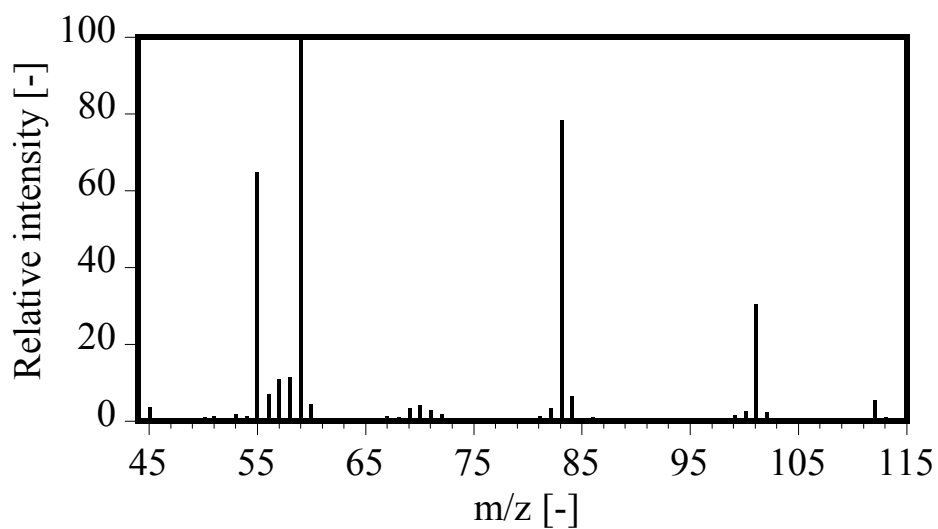


図 4.16 MS スペクトル (保持時間 57.2 分)

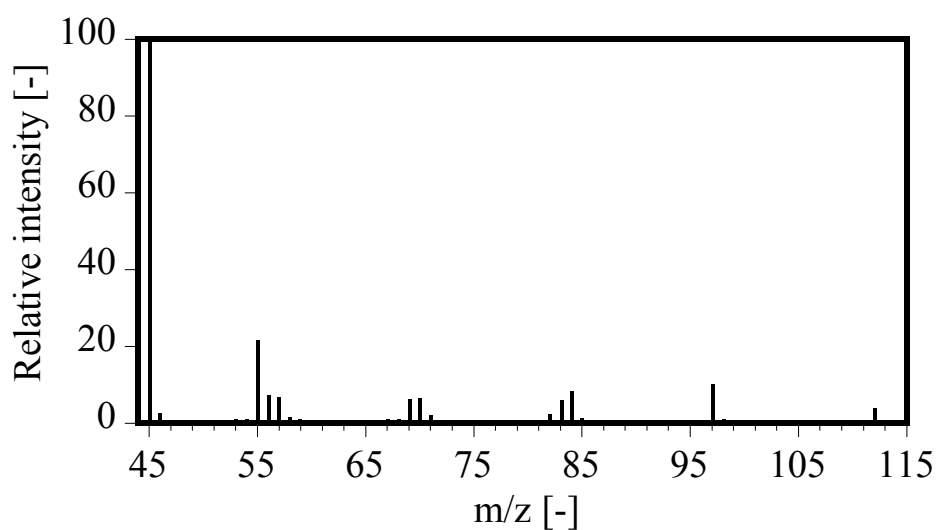


図 4.17 MS スペクトル (保持時間 57.3 分)

表 4.1 定性結果

Peak Number	GC-FID	GC-MS	Similarity
1	1-Octene (C ₈ H ₁₆)	1-Octene	98
2	trans-4-Octene (C ₈ H ₁₆)	1-Butyl-2-methylcyclopropane (C ₈ H ₁₆)	94
		2,4-Dimethyl-hexane (C ₈ H ₁₈)	86
3	trans-3-Octene (C ₈ H ₁₆)	trans-4-Octene	86
4	cis-4-Octene (C ₈ H ₁₆)	trans-2-Octene	85
		cis-4-Octene	83
5	cis-3-Octene (C ₈ H ₁₆)	trans-4-Octene	96
6	trans-2-Octene (C ₈ H ₁₆)	cis-4-Octene	94
		trans-2-Octene	94
7	-	trans-2-Octene	97
		cis-2-Octene	96
		cis-4-Octene	96
8	-	3-Methyl-2-Heptene (C ₈ H ₁₆)	92
		2-Methyl-4-methylene (C ₈ H ₁₆)	91
		3-Methylene-heptane (C ₈ H ₁₆)	90
9	cis-2-Octene (C ₈ H ₁₆)	cis-2-Octene	97
10	4-Octanol (C ₈ H ₁₈ O)	4-Octanol	96
		2-Methyl-4-Heptanol (C ₈ H ₁₈ O)	93
11	3-Octanol (C ₈ H ₁₈ O)	3-Octanol	95
		6-Methyl-3-Heptanol (C ₈ H ₁₈ O)	93
11	2-Octanol (C ₈ H ₁₈ O)	2-Octanol	98

4.2 本系で進行する反応

オレフィンの酸触媒反応においては、気相において以下の反応が起きることが知られている^[61]。

- 二重結合異性化
- シス-トランス異性化
- 構造異性化 (分枝度の変化、側鎖移動)
- ベータ解裂 (クラッキング)
- 二量化 (重質化)

また、水が存在する系においてはこれらに加えて、以下の反応が進行する。

- 水和 (二重結合への水の付加)
- 脱水 (水和の逆反応)

よって本反応においては、少なくともこの 6 種の反応が進行している可能性を考える必要がある。以下では、前節における生成物の定性結果と炭素収支を元に、本系で起きている反応について考察を行った結果を示す。

•二重結合異性化

二重結合が内部に異性化したオクテンが生成物として確認されており、進行していると考えられる。ただし、内部異性化オクテンは水和→脱水でも生成するため、全てが二重結合異性化によって出来ている訳ではないと考えられる。

•シス-トランス異性化

各オレフィンのシス体、トランス体は他の物質からも生じるため、この検討だけでは判断できない。ただし、第五章第四節の結果から、この反応はあまり起きていないと推測される。

•構造異性化

生成物に分枝オレフィンと考えられる物質が含まれるため、進行していることが期待される。とこ

ろがこの分枝オレフィンに温度にかかわらず、収率が 0.004 程度以上には増えない傾向を示した (図 4.18)。このときにおける 1-オクテンの転化率は 0.1 に満たないことを考えると、1-オクテンから生成する物質とは考えにくく、なんらかの不純物が高温高压水中で反応して生成していると考えられる。これら以外の構造異性体は検出されなかったため、構造異性化反応は進行していないと考えられる。

• ベータ解裂

二重結合から見てベータ位にある結合が切れる反応で、1-オクテンの場合は炭素数 3 と 5 のオレフィンが生成する。このような物質は GC 分析においてかなり短い保持時間で溶出すると考えられるが、これらのピークは確認されなかったため、ベータ解裂反応は進行していないと考えられる。

• 二量化

二重結合同士で結合を作る反応で、本系の場合には炭素数 16 のオレフィンが生成する。これらの物質は沸点が高く、今回用いた GC-FID の温度プログラムでは見ることが出来ない。そこで、以下の温度プログラムで測定し、基準となる物質としてヘキサデカン ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) の保持時間、ピーク面積と比較を行うことで生成量を見積もった。また、実験条件は以下の通りである。

• GC 温度プログラム

60 °C、4 min 保持 → 10 °C/min 昇温 → 220 °C、5 min 保持

• 実験条件

250 °C ~ 450 °C、25 MPa、ポンプ流量一定 (水: 2 ml、1-オクテン: 0.1 ml)

300 °C 以上のときに、炭素数 16 と予想されるピークを検出した。生成量の見積り結果を表 4.2 に示す。高温ほど増える傾向はあるものの、生成量は非常に少ないことがわかる。またこの量は他の生成物に比べてオーダーで少なかったため、二量化反応はほぼ無視できると考えられる。

• 水和及び脱水

アルコールが生成していることより、水和反応は確実に起きていることがわかる。また、可逆反応のため、脱水も進行していると考えられる。

次に、本実験の物質収支について述べる。図 4.19 に各サンプルの炭素収支を反応温度ごとにプロットしたものを示す。なおプロットしたデータは速度論的解析(第五章第三節)に用いた全データである。

特に温度が低いときに炭素収支にばらつきがあることがわかる。一方、そのばらつき方はどの温度においても 1 を中心として大小に渡って均等に広がっている。もし検出できていない物質が存在するならば、炭素収支は 1 よりも小さい方向にばらつくはずであり、誤差の要因は反応に関わる部分ではなく、実験操作に関係している部分にあると考えられる。

以上の検討から、1-オクテンの酸触媒反応においては、二重結合異性化、水和、脱水の反応が起きており、これらの反応を通して前節で定性した物質(2-,3-,4-オクテン及び 2-,3-,4-オクタノール)が生成していると考えられる。また、シストランス異性化、構造異性化、ベータ解裂、二量化はほとんど起きていないと考えられる。

これまでの検討から本系で起きている反応が特定できたため、以下で反応機構の詳細について述べる。

オレフィンの水和反応は有機化学において非常に一般的な付加反応の一つであり、酸触媒によって図 4.20 のように進行する^[62]。すなわち、二重結合にプロトンが付加してカルボカチオンができ、カチオンに対し水が求核試薬として働いてアルコール中間体が生じ、さらにプロトンが再生されることでアルコールが生じる。ここで付加の選択性にはMarkovnikov則と呼ばれる、カルボカチオンの安定性に基づいた法則がある。例えば、末端オレフィンの場合、不安定な第一級カルボカチオンに近い構造をした遷移状態に至るより、それより安定な第二級カルボカチオンに近い遷移状態に至る反応が速く進むため、選択的に 2-アルコールが生じて 1-アルコールは生じない。本系においても 1-オクタノールの生成は確認できず、Markovnikov則に従っていると考えられる。

ここで、図 4.20 に逆矢印を書いていることからわかる通り、上記の各過程はいずれも可逆である。この逆にたどる過程が脱水反応である。またカルボカチオンから水素が引き抜かれ、オレフィンが生じる過程においては、1-オレフィンだけでなく、2-オレフィンも生じる。これが二重結合の異性化であり、これによって二重結合が内部に異性化したオレフィンができ、さらにそのオレフィンが水和したアルコールが生成する。

ただし、この機構は有機化学における一般的な機構であって、無機酸等の使用を前提としているため、必ずしも固体酸触媒反応で同じことが起きているとは限らない。例えば、二重結合異性化反応については、ブレンステッド酸の場合には上記と同様のカルボカチオンを中間体とすると言われているが、ルイス酸の場合にはHが引き抜かれたカルボニルカチオンを経由すると考えられ

ている^[63]。水和についてはカチオンを経由するとするなら、二重結合異性化と同様と考えられるであろう。脱水については、ブレンステッド酸ではカルボカチオンを経由するとされている一方、ルイス酸の場合にはアルコールからOHが引き抜かれてカルボカチオンが生成する経路に加え、表面上の酸、塩基点が協奏的に働いてH⁺とOH⁻が同時に脱離する経路があるとされる^[46]。

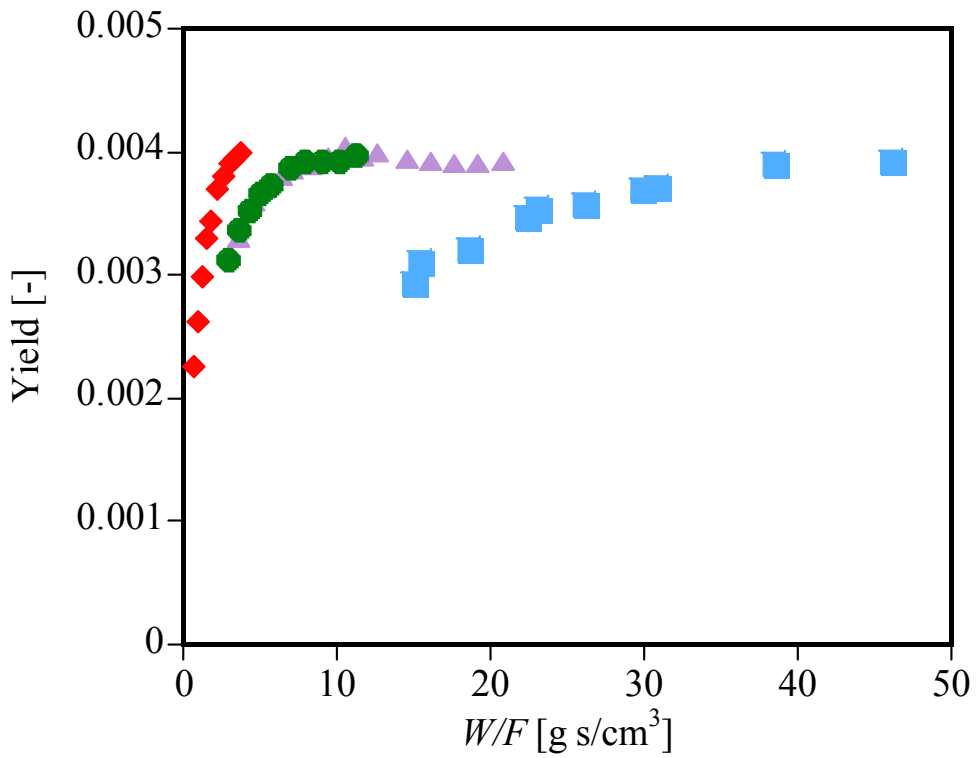


図 4.18 分枝オレフィンの収率と W/F の関係

(□: 330 °C、△: 350 °C、●: 380 °C、◆: 400 °C)

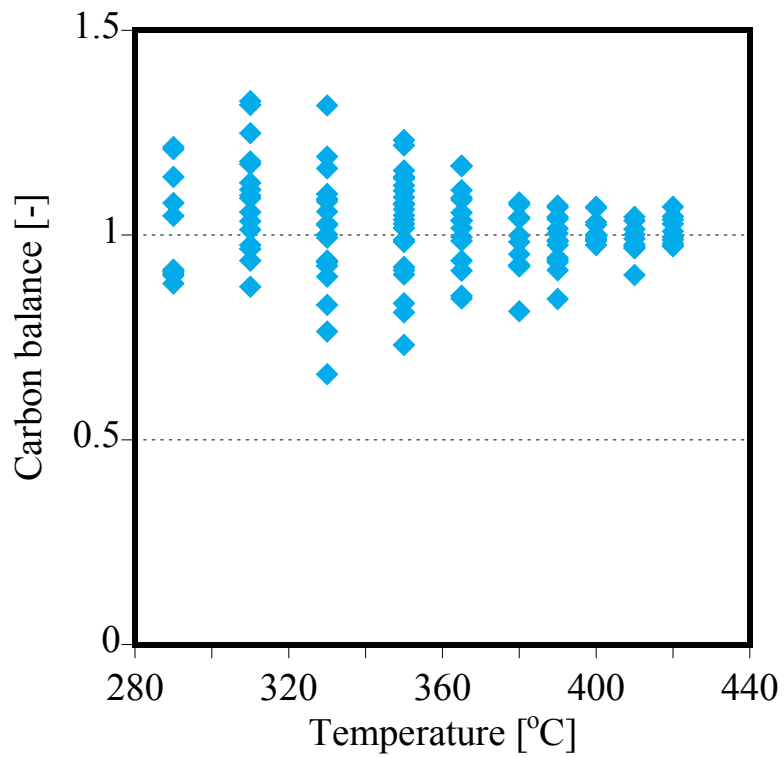
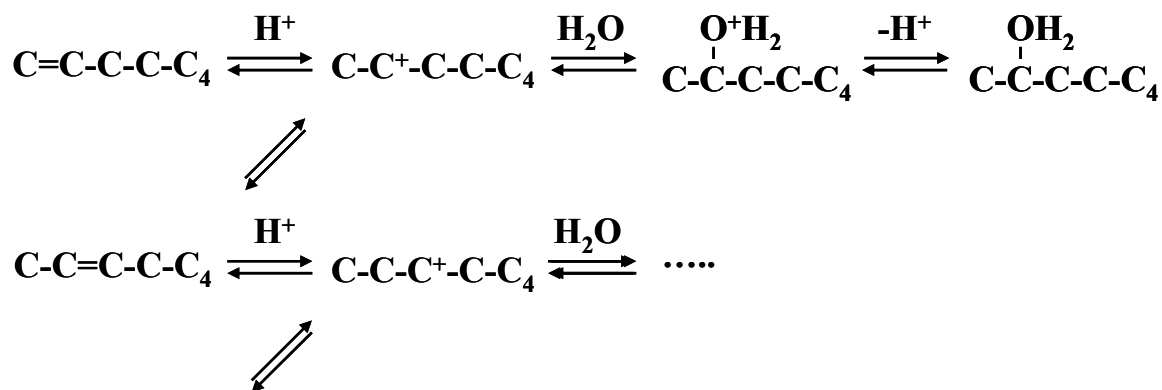


図 4.19 反応温度ごとの炭素収支



More inner olefin & alcohol

図 4.20 カルボカチオンを経由するオクテンの反応系

表 4.2 二量化反応生成物収率の見積り

Temperature [°C]	Yield [-]
300	4×10^{-4}
330	4×10^{-4}
350	4×10^{-4}
365	5×10^{-4}
380	7×10^{-4}
400	1×10^{-3}
420	2×10^{-3}
450	3×10^{-3}

4.3 1-オクテン酸触媒反応の反応経路

本節では 1-オクテンを基質とした反応に加え、出発物質を 2-オクテン、2-オクタノールに変えて行った反応の結果から、1-オクテンの酸触媒反応において起きている反応、支配的な反応を実験的に明らかにした検討について述べる。各反応に共通する実験条件を以下に示す。

温度:	330 °C, 380 °C, 400 °C
圧力:	25 MPa
基質初期濃度:	0.10 mol/L

なお、温度はそれぞれ亜臨界状態、臨界温度近傍、超臨界状態の代表として選んだ。

(a) 1-オクテンを反応基質とした場合

生成物収率の W/F 依存性を図 4.21 ~ 4.23 に示す。いずれの温度においても、主生成物は 2-オクテンと 2-オクタノールであった。このことから 1-オクテンの酸触媒反応においてはまず、2-オクテンへの異性化と 2-オクタノールへの水合が進行していると考えられる。主生成物に続いて生成しているのは 3-オクテンであった。

(b) 2-オクテンを反応基質とした場合

生成物収率を図 4.24 ~ 4.26 に示す。なお、2-オクテンは試薬の純度が低く、GC 測定の結果、不純物として 1-オクテンを 1.8 mol% 含んでいた。主生成物はいずれの温度においても、3-オクテン、2-オクタノールおよび 3-オクタノールであった。よって、2-オクテンからは、3-オクテンへの異性化と、2-オクタノールおよび 3-オクタノールへの水合が進行していると考えられる。

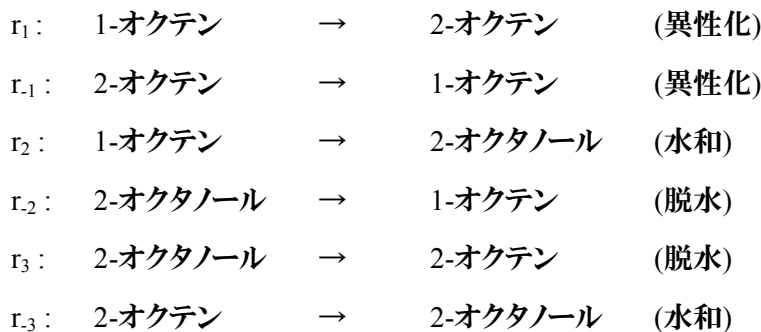
(c) 2-オクタノールを反応基質とした場合

生成物収率を図 4.27 ~ 4.29 に示す。主生成物は 2-オクテンであり、温度が上昇するとともに 1-オクテンも多く生成するようになることがわかる。よって 2-オクタノールからの主反応は 2-オクテンへの脱水であり、続いて 1-オクテンへの脱水が起きやすいことがわかる。ただし、 W/F に対する収率の絶対値を見ると、3-オクテンと 3-オクタノールが 2-オクテンからの反応と同程度生成している。

これらの結果を踏まえて、各物質からの主反応を書き下すと、1-オクテンの酸触媒反応系は図 4.30 のように書き表せる。また、主生成物の次に生成している物質が直接生成している可能性まで考慮に入れる場合は、何らかの中間体を仮定して図 4.31 のように書くことができるであろう。ただし、図 4.32 においては中間体としてカルボカチオンを考え、カチオン転移が起きると仮定した。どちらの場合も各反応が可逆であり、反応が全て起き得る複雑な反応系になっていることがわかる。

ただし、ここで示した反応経路は起きうる全ての反応のものであり、1-オクテンを反応基質とした反応を解析する上では考慮すべき反応と、考慮しなくても良い反応があると考えられる。そこで、特に 1-オクテンから直接生成する物質間についての各反応速度を見積もることで、1-オクテンを反応基質とした場合に支配的な反応の特定を行った。

ここで各反応を以下のように定義する。



ある反応が基質Aの一次反応と仮定すると、反応速度 r は $r = kC_A$ で表される。よって、各物質を基質とした検討から各反応の速度定数 k を求め、1-オクテンを基質とした反応におけるAの濃度 C_A の実測値と掛け合わせることで、そのときの各反応の速度を求めることができる。

まず、各反応の速度定数を求める。1-オクテンと 2-オクテンを基質とした各反応については、逆反応等の影響が少ない反応初期を考える。特に基質転化率が 5%より小さい場合には、微分反応器の仮定が成り立ち、以下の式が成立する。

$$X_A = k(W / F) \tag{4.1}$$

ここで各反応は並列反応であり、その選択性を示す分岐比は速度定数 k の比によって定まる。よって各反応の速度定数は、生成物収率 Y_A を W/F に対してプロットし、傾きをとれば求まる。

一方、2-オクタノールを基質とした反応については、他の反応に比べて速度が速く、低転化率のデータをとることができなかつた。しかし、反応が速いということは他の反応を受けにくいということでもあると考えられる。よって一般的な積分反応器として解析を行う。すなわち、以下の式に従ってプロットを行い、傾きから k を求めた。

$$-\ln(1 - X_A) = k(W / F) \quad (4.2)$$

各温度について求めた速度定数を表 4.3 に示す。ここで、2-オクタノールを基質とした反応については、触媒有効係数 η を考慮した結果も併記した。各速度定数はオーダーで差があり、特に脱水反応は他よりも値が大きい。

次に各反応速度を求めた。比較のため r_1 を基準として規格化したものを表 4.4 に示す。どの温度においても 1-オクテンの二重結合異性化反応 r_1 が最も速く進んでおり、 r_2 と r_3 もそれに近いオーダーの速度で進むことがわかる。一方、これらの反応の逆反応に相当する反応はいずれも遅い。正反応速度と逆反応速度の比をとると表 4.5 のようになり、どの逆反応速度も、対応する正反応に比べて十分小さいことがわかる。これについては、基質である 1-オクテンの濃度が高いことに加えて、脱水反応の速度定数が他よりも大きいことで、このような傾向になっていると考えられる。

以上の検討を元にして、1-オクテン酸触媒反応の支配的な反応経路を図 4.32 に示す。本系における反応のうち、基質の 1-オクテンから直接生成する物質についての反応は、図のように r_1 : 1-オクテン→2-オクテン(二重結合異性化反応)、 r_2 : 1-オクテン→2-オクタノール(水和反応)、 r_3 : 2-オクタノール→2-オクテン(脱水反応)を考えればよいことが示された。

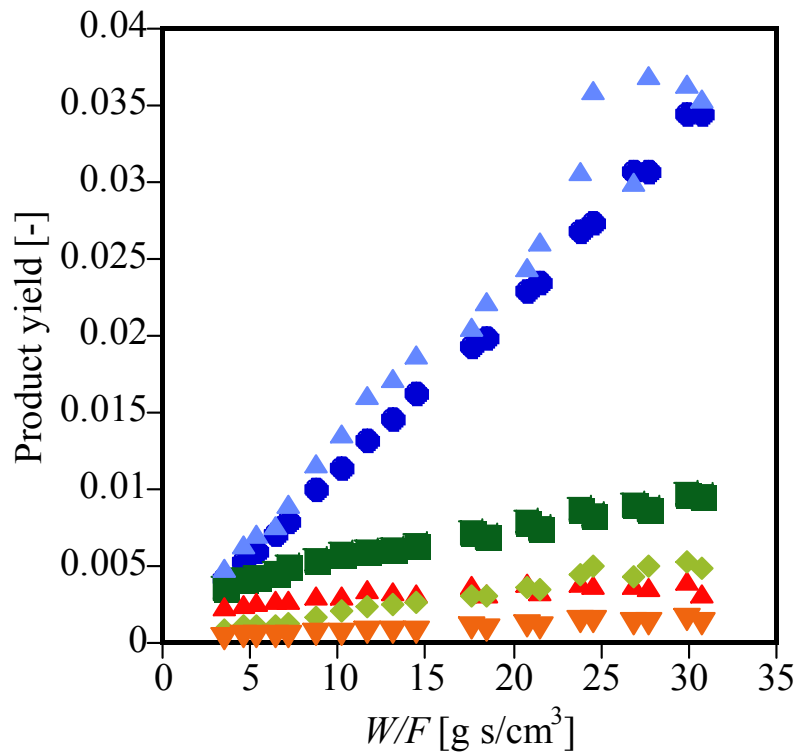


図 4.21 1-オクテン酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (330 °C)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

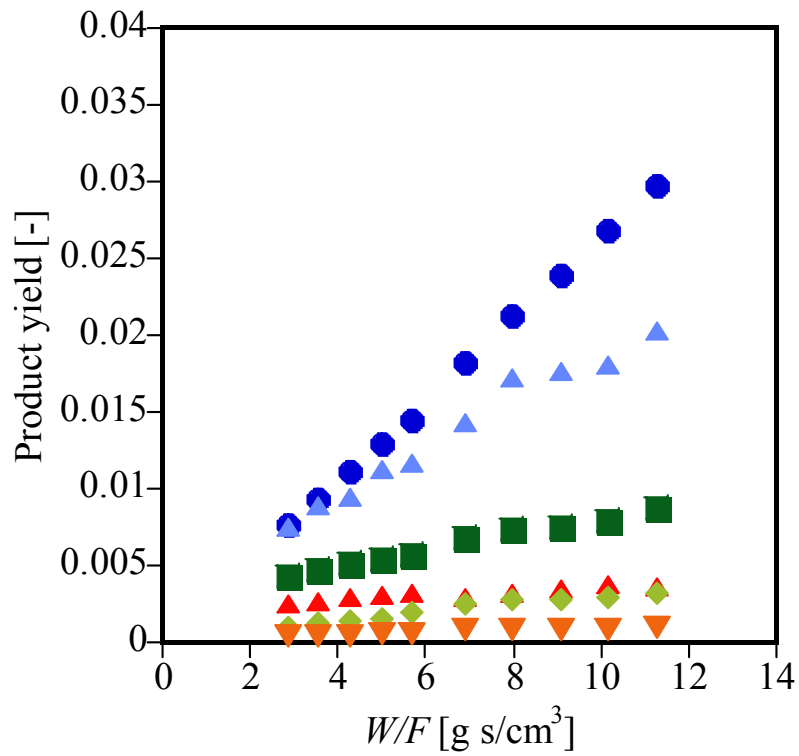


図 4.22 1-オクテン酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (380 °C)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

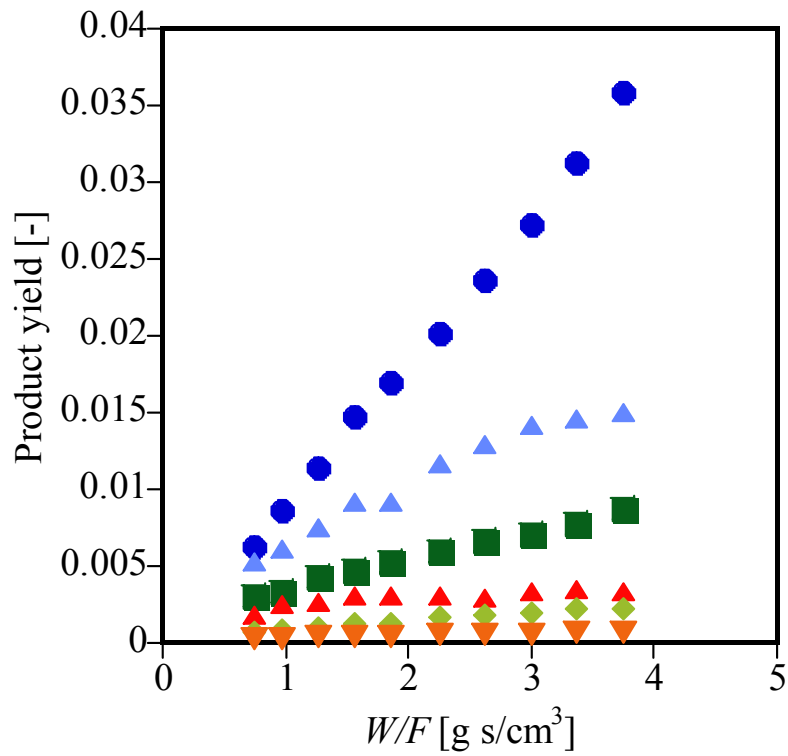


図 4.23 1-オクテン酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (400 °C)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

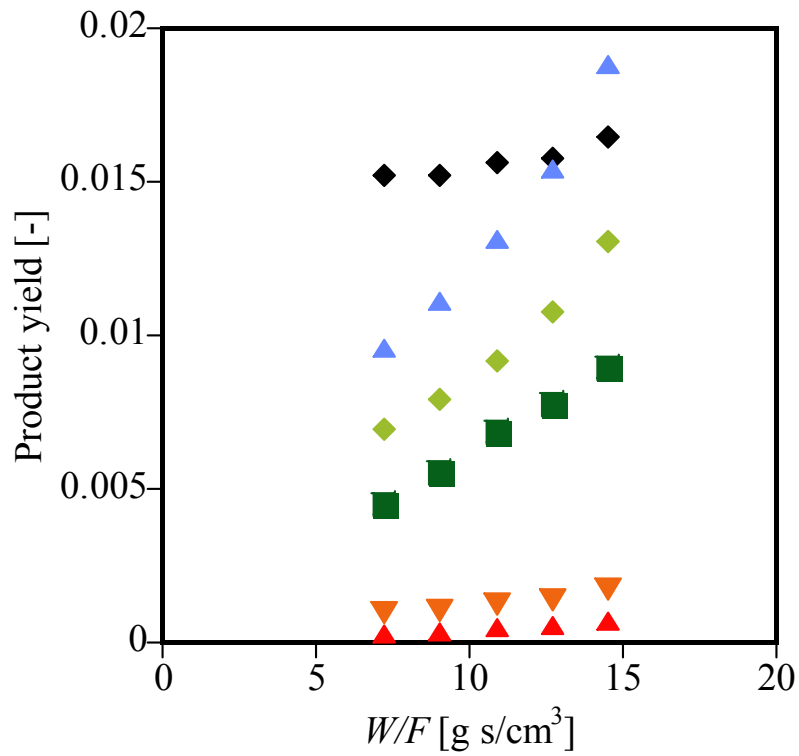


図 4.24 2-オクテン酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (330 °C)

(◆: Y₁-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

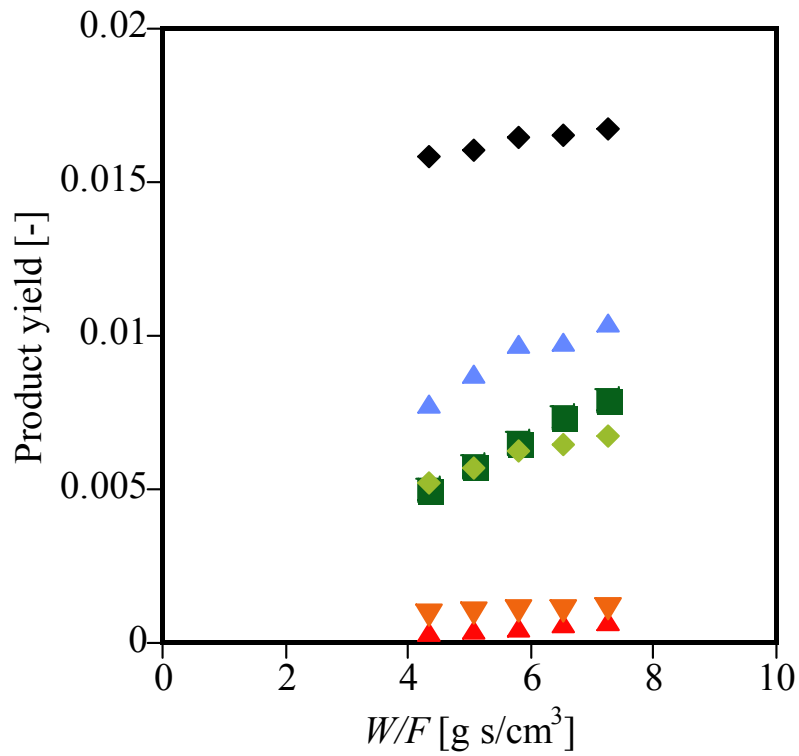


図 4.25 2-オクテン酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (380 °C)

(◆: Y₁-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

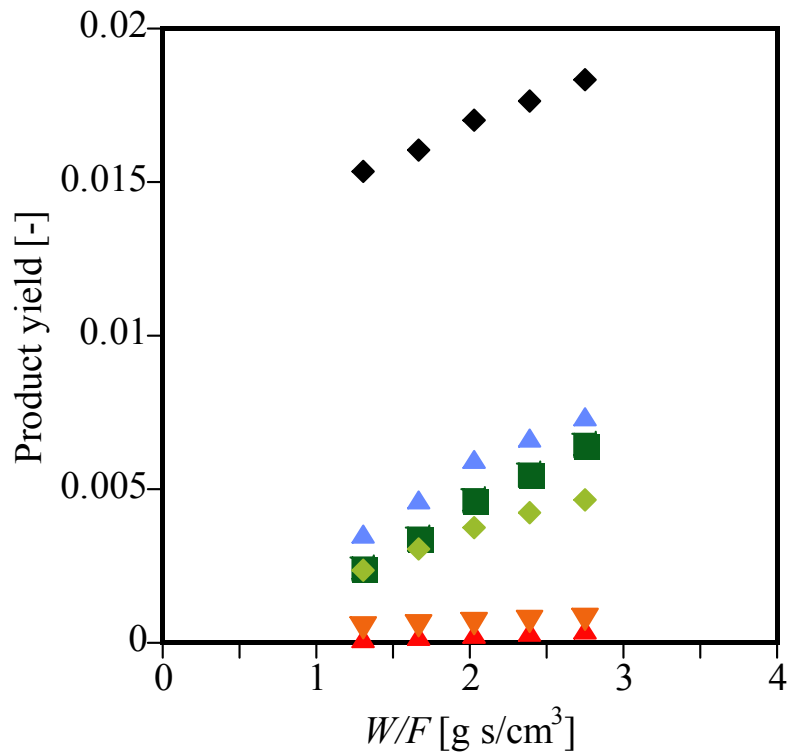


図 4.26 2-オクテン酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (400 °C)

(◆: Y₁-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

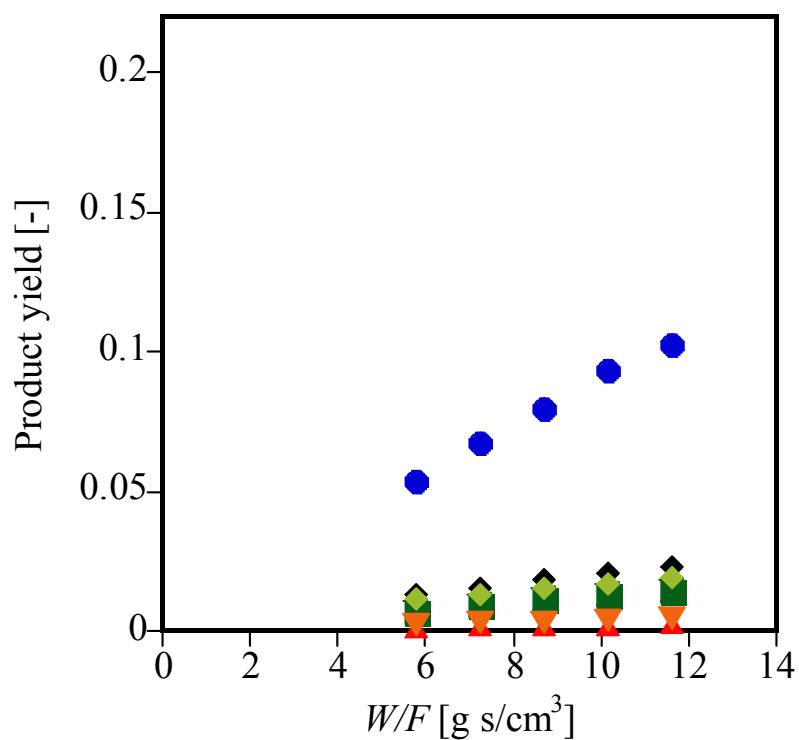


図 4.27 2-オクタノール酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (330 °C)

(◆: Y₁-Octene ●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

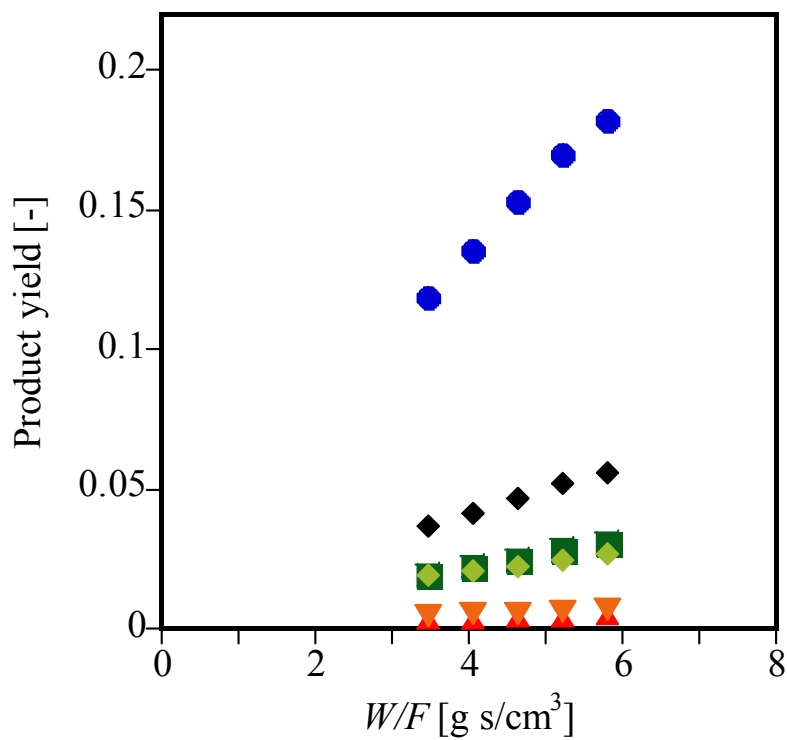


図 4.28 2-オクタノール酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (380 °C)

(◆: Y₁-Octene ●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

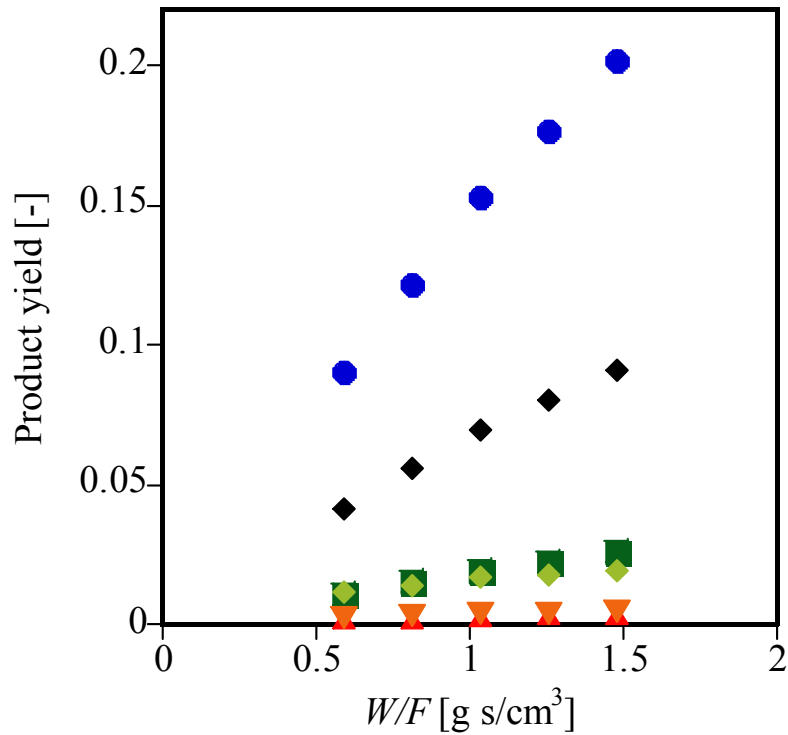


図 4.29 2-オクタノール酸触媒反応の生成物収率と W/F の関係 (400 °C)

(◆: Y₁-Octene ●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ◇: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

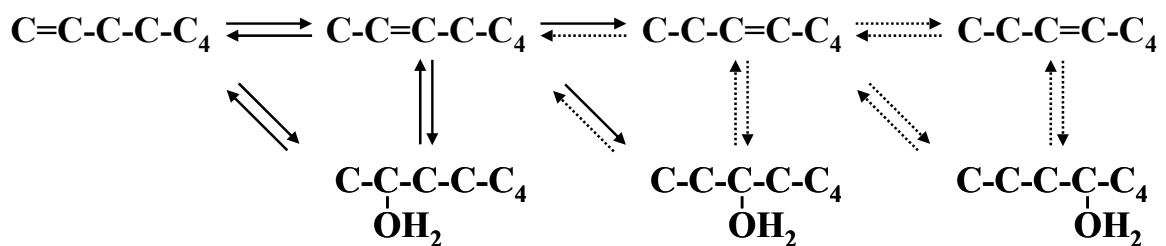


図 4.30 1-オクテン酸触媒反応系の反応経路

(実線: 実験で確認 点線: 実験からの類推)

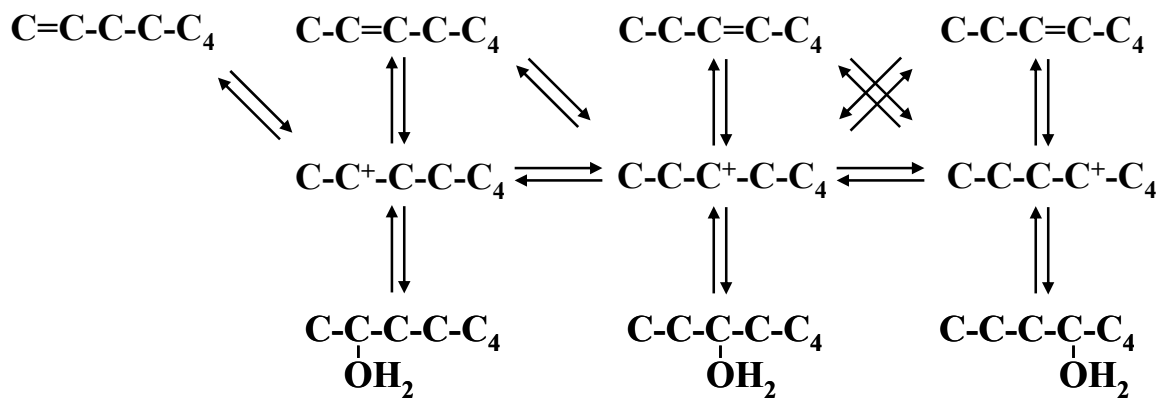


図 4.31 カルボカチオン中間体を仮定した 1-オクテン酸触媒系の反応経路

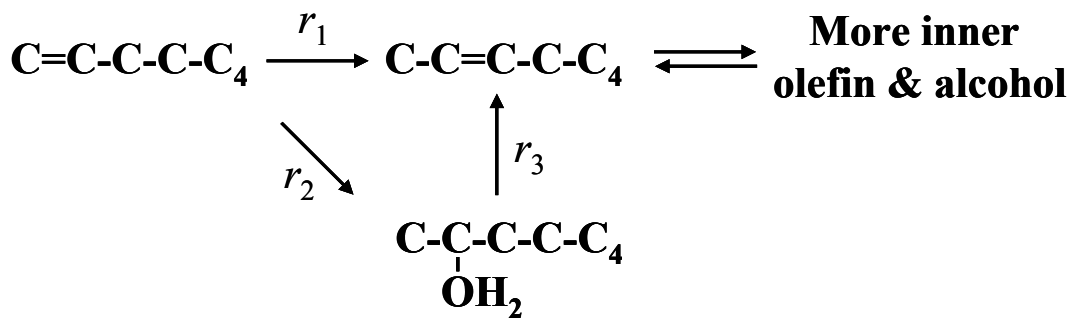


図 4.32 1-オクテン酸触媒反応の支配的な反応経路

表 4.3 各反応の速度定数 k [$\text{cm}^3/\text{g s}$] (括弧内は η 考慮)

	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}
330 °C	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.8×10^{-3} (1.8×10^{-3})	9.3×10^{-3} (9.4×10^{-3})	1.3×10^{-3}
380 °C	3.8×10^{-3}	3.2×10^{-4}	1.6×10^{-3}	8.8×10^{-3} (9.1×10^{-3})	3.3×10^{-2} (3.4×10^{-1})	8.8×10^{-4}
400 °C	1.2×10^{-2}	2.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}	6.0×10^{-2} (6.4×10^{-2})	1.5×10^{-1} (1.6×10^{-1})	2.6×10^{-3}

表 4.4 1-オクテン酸触媒反応における r_1 で規格化した各反応の速度 (下段は η 考慮)

	r_1	r_{-1}	r_2	r_{-2}	r_3	r_{-3}
330 °C	1	9.2×10^{-4} $\sim 5.6 \times 10^{-3}$	7.8×10^{-1}	5.3×10^{-3} $\sim 4.3 \times 10^{-2}$ 5.4×10^{-3} $\sim 4.4 \times 10^{-2}$	2.7×10^{-2} $\sim 2.2 \times 10^{-1}$ 2.8×10^{-2} $\sim 2.3 \times 10^{-1}$	7.2×10^{-3} $\sim 4.4 \times 10^{-2}$
380 °C	1	1.3×10^{-3} $\sim 4.1 \times 10^{-3}$	4.4×10^{-1}	1.8×10^{-2} $\sim 5.1 \times 10^{-2}$ 1.9×10^{-2} $\sim 5.3 \times 10^{-2}$	6.7×10^{-2} $\sim 1.9 \times 10^{-1}$ 6.9×10^{-2} $\sim 2.0 \times 10^{-1}$	3.4×10^{-3} $\sim 1.1 \times 10^{-2}$
400 °C	1	1.8×10^{-3} $\sim 8.8 \times 10^{-3}$	3.3×10^{-1}	2.6×10^{-2} $\sim 7.8 \times 10^{-2}$ 2.7×10^{-2} $\sim 8.3 \times 10^{-2}$	6.4×10^{-2} $\sim 1.9 \times 10^{-1}$ 6.7×10^{-2} $\sim 2.0 \times 10^{-1}$	2.3×10^{-3} $\sim 1.1 \times 10^{-2}$

表 4.5 正反応速度と逆反応速度の比 (括弧内は η 考慮)

	r_{-1}/r_1	r_{-2}/r_2	r_{-3}/r_3
330 °C	$9.2 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3} \sim 5.5 \times 10^{-2}$ ($6.8 \times 10^{-3} \sim 5.6 \times 10^{-2}$)	$1.7 \times 10^{-1} \sim 2.6 \times 10^{-1}$ ($1.6 \times 10^{-1} \sim 2.6 \times 10^{-1}$)
380 °C	$4.1 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ ($4.3 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$)	$5.0 \times 10^{-2} \sim 6.0 \times 10^{-2}$ ($4.9 \times 10^{-2} \sim 5.9 \times 10^{-2}$)
400 °C	$8.8 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-2} \sim 2.4 \times 10^{-1}$ ($8.4 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-1}$)	$3.6 \times 10^{-2} \sim 5.9 \times 10^{-2}$ ($3.4 \times 10^{-2} \sim 5.6 \times 10^{-2}$)

5. 水物性と固体酸触媒反応

本章では反応の温度・水密度依存性の検討を行った結果を示す。また、それらの結果を基にして水物性と固体酸触媒反応の関係について議論を行った。

5.1 温度依存性

5.1.1 固体酸触媒系と触媒無添加系での反応

反応時間を一定とした実験から、1-オクテン酸触媒反応の温度依存性を検討した。検討は触媒を添加しない系についても行った。実験条件を以下に示す。

温度:	250 °C ~ 450 °C
圧力:	25 MPa
基質初期濃度:	0.10 mol/L
滞留時間:	10 s ($W/F = 8.0 \text{ g s/cm}^3$)

圧力一定のため、この実験における相は 374 °C までは液相、それより高温で超臨界相である。

転化率の温度依存性を触媒系、無触媒系を比較する形で図 5.1 に示す。無触媒系については臨界温度付近で極大を持ち、高温では反応しないという特徴的な傾向を示した。これは臨界温度(374 °C)付近で急激に K_w の値が変化するためであると考えられる。一方、固体触媒反応であるTiO₂系においては傾向が大きく異なり、臨界温度より高温で急激に反応が進んでいることが見て取れる。

生成物収率の温度依存性を図 5.2、5.3 に示す。TiO₂系においては、臨界温度付近を挟んで生成物選択性も大きく異なっており、臨界温度以下ではオクテンとオクタノールが共に生成している一方、臨界温度以上で生成しているのはほぼオクテンであって、温度と共にオクタノール収率は減少している。一方、無触媒系においてはオクテン、オクタノールとも臨界温度付近で収率が極大を持つ傾向となった。

このように固体触媒反応であるTiO₂系では、臨界温度付近をはさんで転化率の傾向、生成物の選択性が大きく異なり、何らかの反応の変化が起きている可能性が考えられる。

5.1.2 圧力と温度依存性

温度依存性の傾向を、前項より高圧の 33 MPa で検討した。その他の実験条件は前項と同じである。転化率を 25 MPa との比較の形で図 5.4 に、生成物選択性を図 5.5 に示す。

臨界温度以上で転化率が大幅に上昇し、生成物選択性が大きく変化するという傾向は、25 MPa と同様であった。ただし、転化率を 25 MPa と比較すると、低温では 33 MPa における転化率の方が高いのに対し、高温では 25 MPa の方が高くなり、臨界温度付近で逆転していることがわかった。また、オクテンの生成物収率を見ると、急激に上昇する温度が異なり、33 MPa の方が高い温度で転化率が上昇し始めることがわかる。さらに、転化率、収率とも 25 MPa と比較すると、変化が緩やかであった。

ここで、臨界温度付近で急激に変化する水物性として、 K_w 、密度がある。これらの物性の変化は 25 MPa に比べて、33 MPa の方が緩やかであることを考えると、例えばこのような水物性が反応に影響を与えている可能性が考えられる。

5.1.3 異なる反応系の温度依存性

固体酸触媒反応においては、1-オクテンの反応以外についてはどのような温度依存性を示すのか確認するため、2-オクタノールの反応と、1-オクテンより炭素数の多い 1-デセン(C10)の反応についても検討を行った。実験はポンプ流速一定の条件下(水: 2 ml, 反応基質: 0.1 ml)で行った。このとき、温度が高いほど密度が低下するため、滞留時間は短くなる。

2-オクタノールの反応については、25 MPa で実験を行い、比較のため触媒無添加系についても検討した。転化率の温度依存性を図 5.6 に示す。触媒無添加系については、1-オクテンの反応同様に、臨界温度付近で極大を持つ傾向を示した。TiO₂系については反応速度が速いために、高温では転化率が 1 に達しているものの、臨界温度付近で停留し、それより高温で速度が増加する傾向が見て取れる。

1-デセンの反応については、30 MPa で実験を行った。図 5.7 に転化率の温度依存性を示す。なお、比較のために、同条件で行った 1-オクテン反応の転化率も併記した。両者は全く同じ傾向を示し、転化率が変化する温度も同じであった。

これらの検討より、1-オクテンだけでなく他の酸触媒反応についても、臨界温度付近において反応が変化している可能性が示唆された。

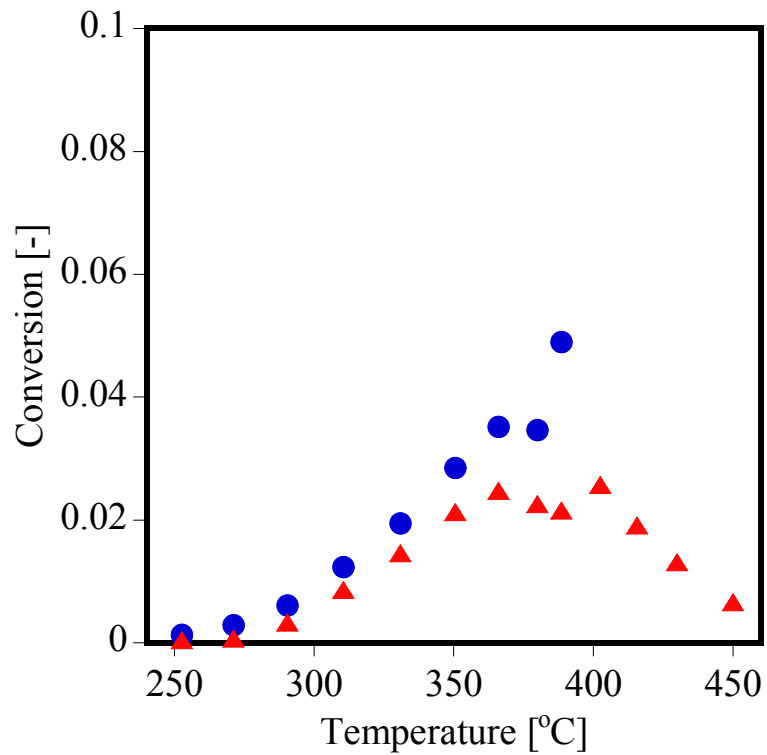
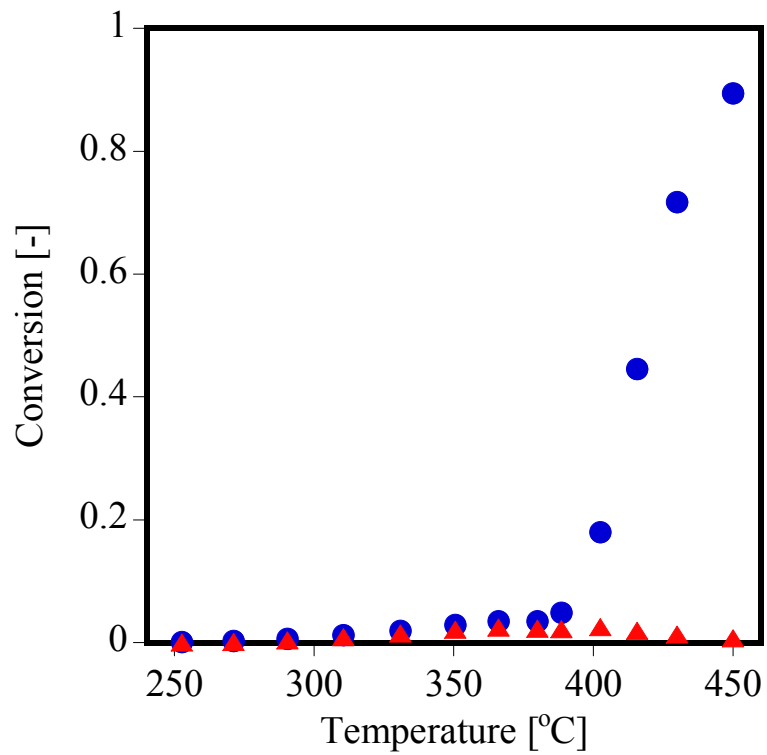


図 5.1.1-オクテン転化率の反応温度依存性 (25 MPa)

(●: TiO₂系 ▲: 無触媒系)

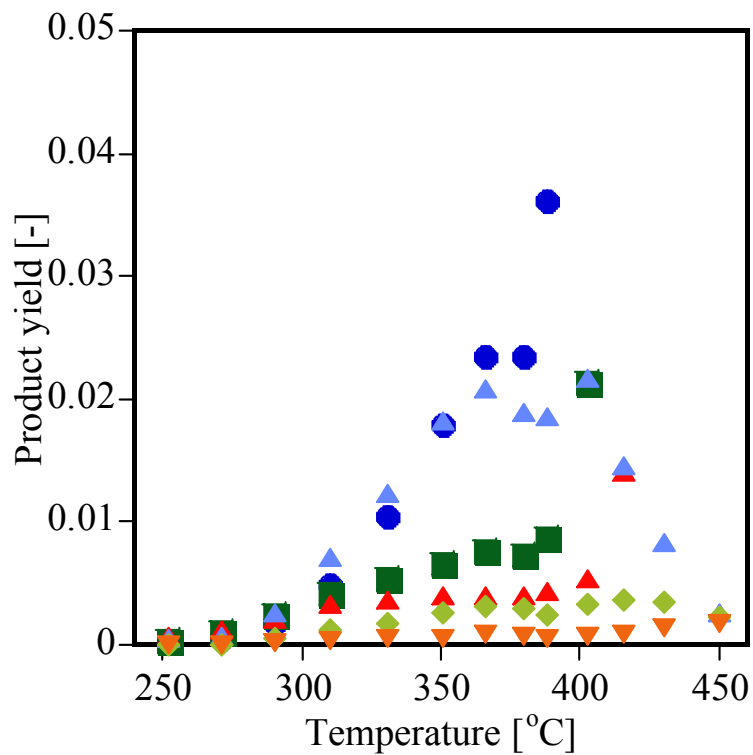
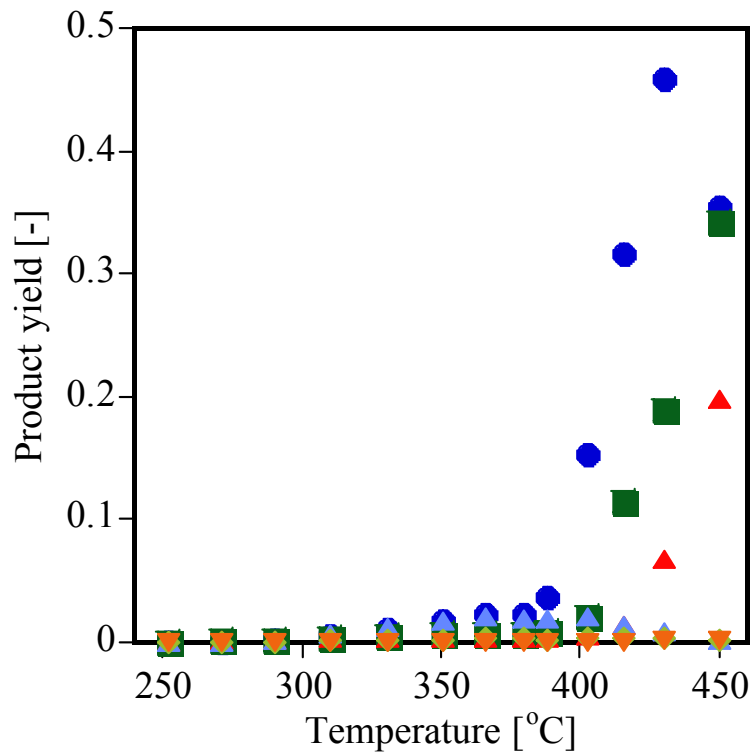


図 5.2 TiO₂系における生成物収率の温度依存性 (25 MPa)

(●: Y₂-Octene ●: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

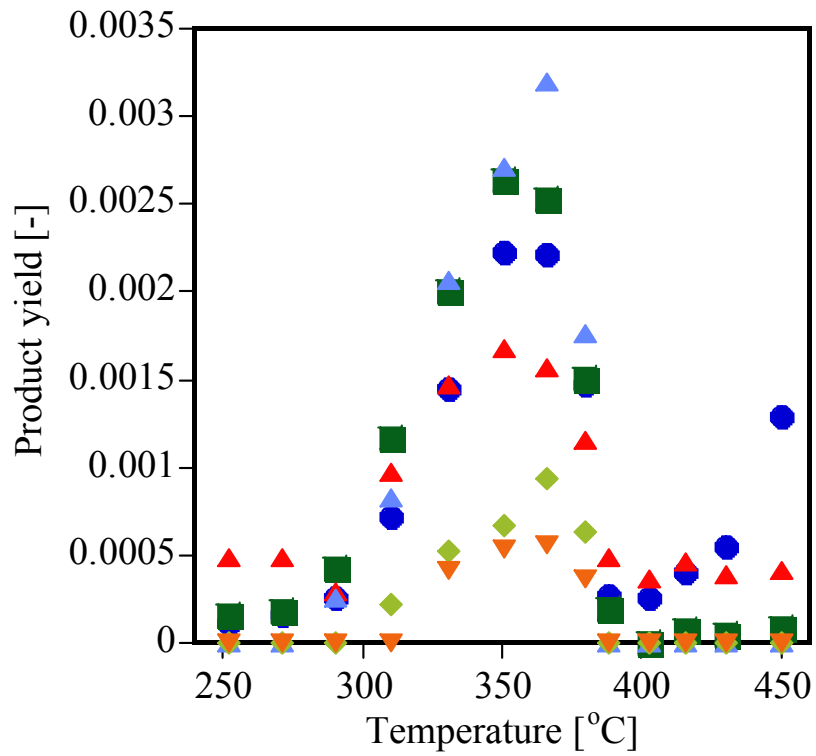


図 5.3 無触媒系における生成物収率の温度依存性 (25 MPa)

(●: Y₂-Octene ●: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

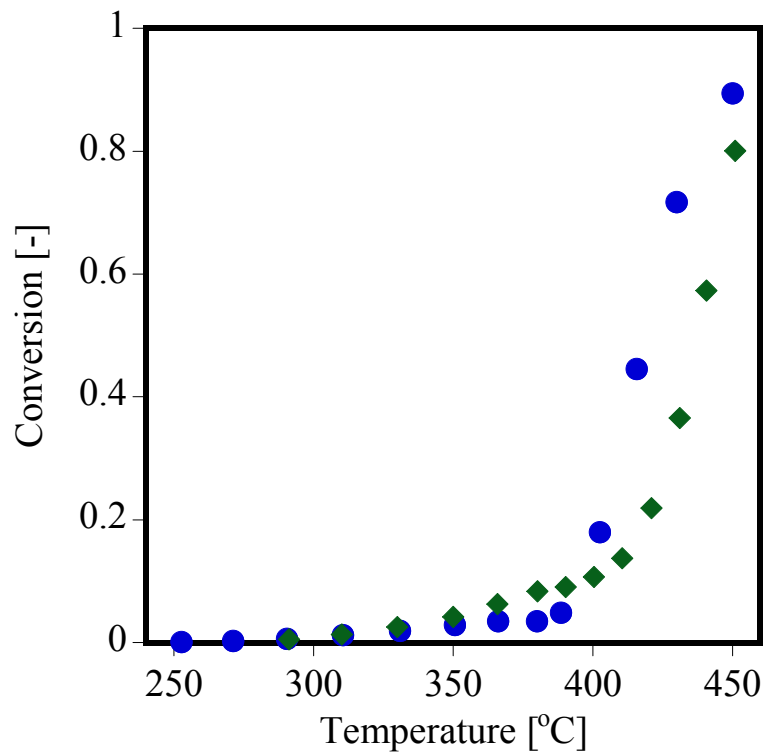


図 5.4 圧力ごとの転化率の反応温度依存性

(●: 25 MPa ◆: 33 MPa)

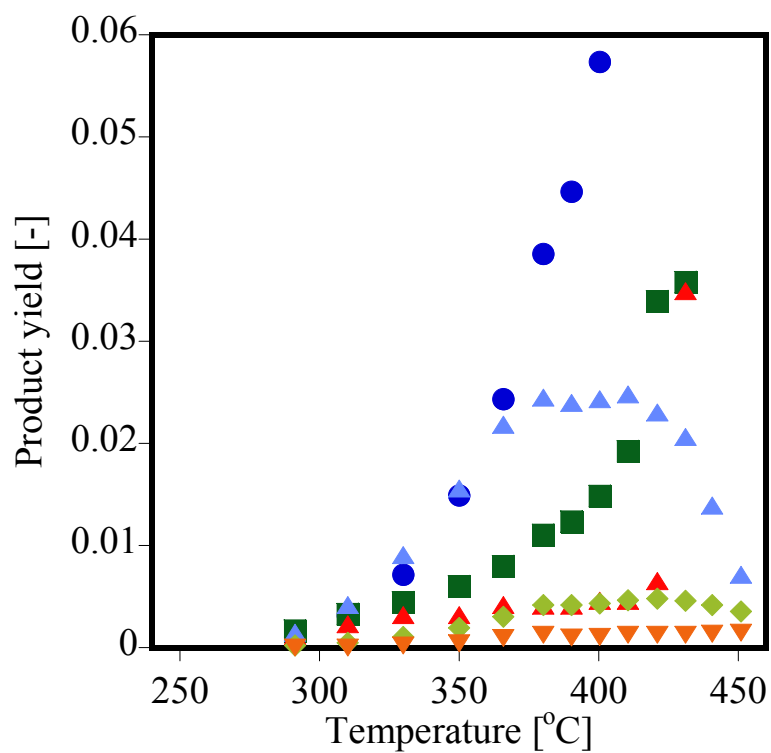
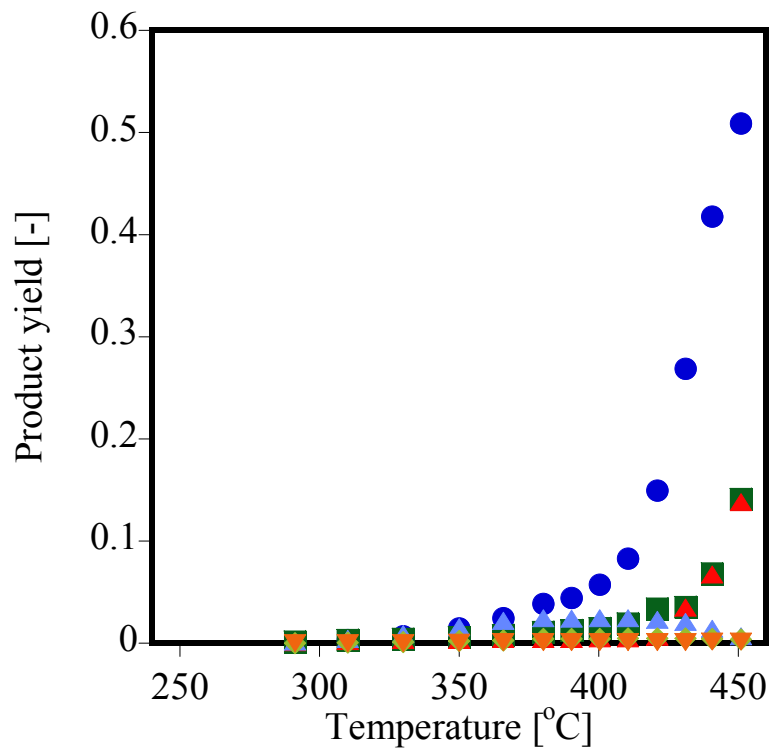


図 5.3 TiO₂系における生成物収率の温度依存性(33 MPa)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

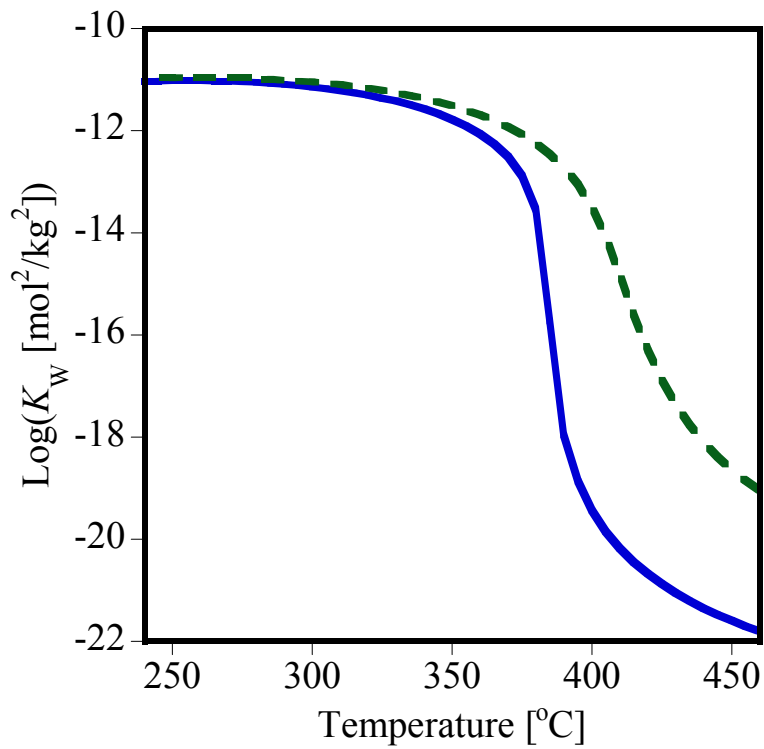


図 5.4 圧力ごとのイオン積の温度依存性

(実線: 25 MPa 鎖線: 33 MPa)

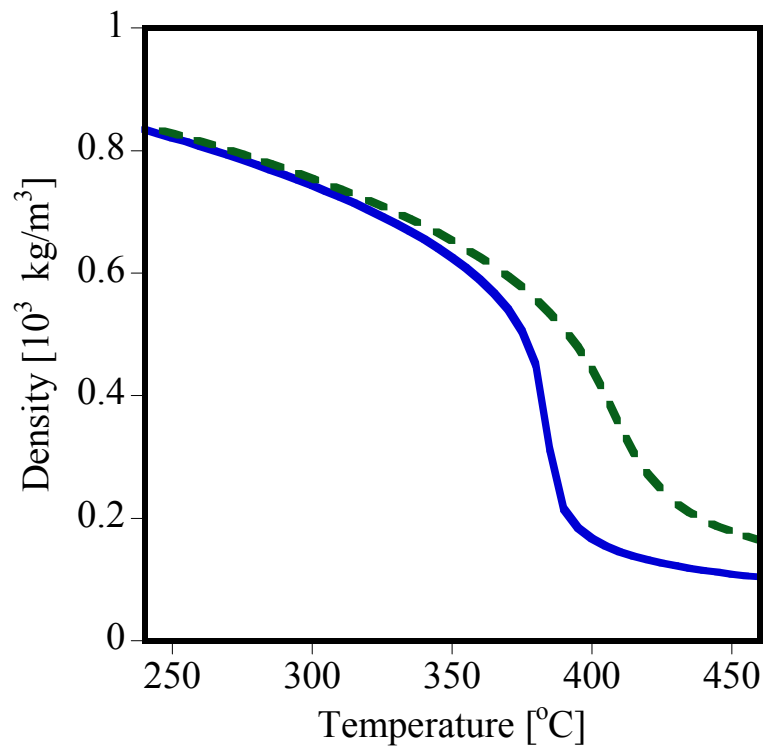


図 5.5 圧力ごとの密度の温度依存性

(実線: 25 MPa 鎖線: 33 MPa)

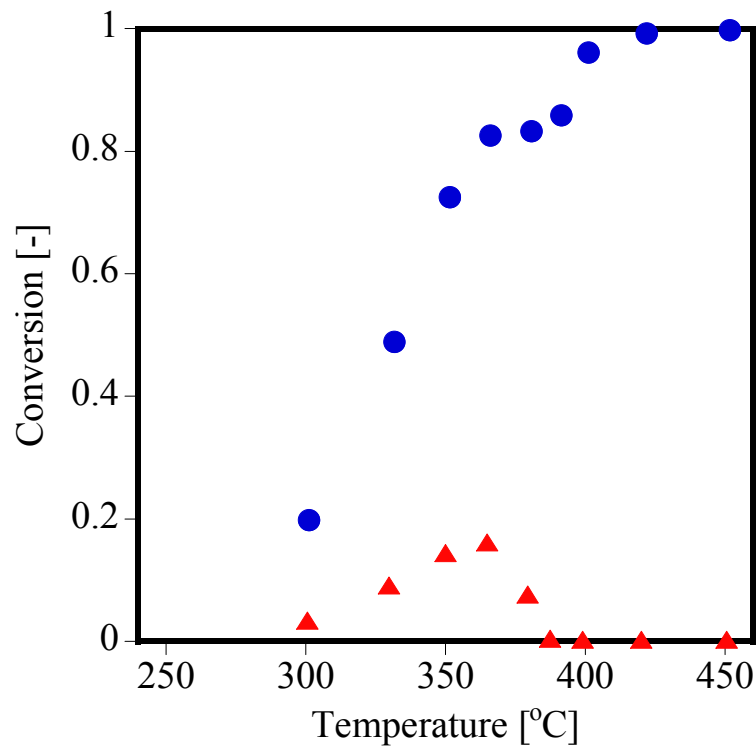


図 5.6 2-オクタノール転化率の反応温度依存性 (25 MPa)

(●: TiO₂系 ▲: 無触媒系)

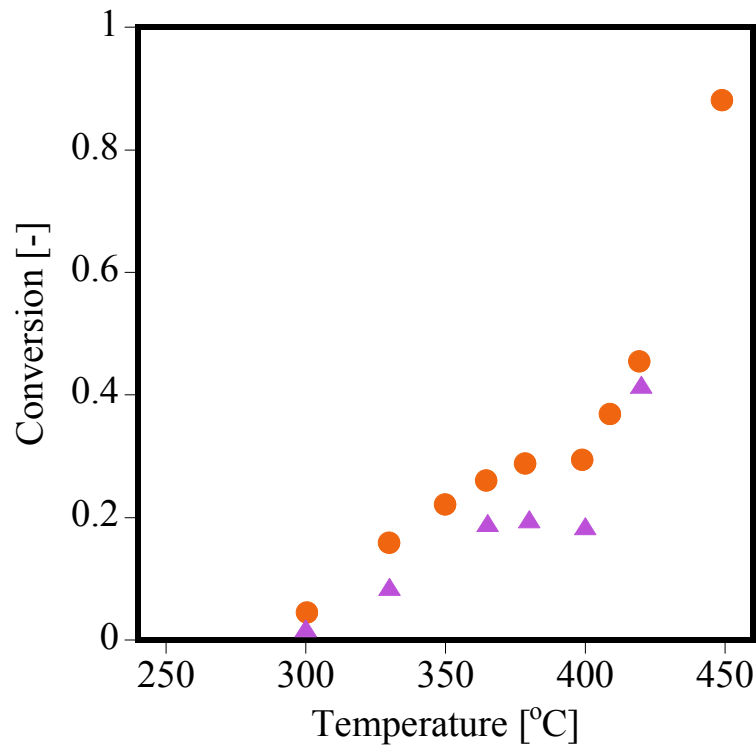


図 5.7 高級オレフィン転化率の反応温度依存性 (30 MPa)

(▲: 1-デセン ●: 1-オクテン)

5.2 水密度依存性

一定温度下において圧力を変化させることで水密度を変化させた検討から、1-オクテン酸触媒反応に水密度が与える影響について考察した。以下に実験条件を示す。

温度:	365 °C, 390 °C, 410 °C
圧力:	11 ~ 33 MPa
基質初期濃度:	0.10 mol/L
W/F:	2.4 g s/cm ³

なお、各温度における水密度と圧力の関係を図 5.8 に示す。臨界圧力 22.1 MPa までは各温度とも気相、それ以上の圧力では 365 °C は液相、390 °C と 410 °C では超臨界相であり、それゆえ 365 °C では密度が連続していない。

1-オクテンの転化率を図 5.9 に、各温度における生成物収率を図 5.10 ~ 5.12 に示す。

いずれの温度においても、転化率は低密度において非常に高く、水密度の増加と共に減少する傾向を示した。一方、転化率の減少は 300 kg/m³ 程度までであり、それより高密度では転化率がまた増加している。このように水密度は、低い領域では反応阻害の効果を示し、高い領域では反応促進の効果を示すという特徴的な傾向を示した。

生成物収率についても興味深い傾向が見て取れる。オクテンの収率についてみると、いずれの温度においても転化率の時と同様の傾向を示している。一方、オクタノール収率の傾向は、低水密度域で大きく異なり、365 °C では密度の増加と共に単調に減少するのに対し、390 °C と 410 °C においては密度と共に増加した後にも減少し、その極大の取り方は温度によって異なっている。その一方で、高水密度域での傾向は転化率やオクテン収率と同じで、密度が促進の効果を示した。

これらの結果から、水の密度は 1-オクテンの固体酸触媒反応に大きく影響を与える重要な物性であり、またその影響は、反応促進効果か抑制効果のどちらかだけでは説明できないことがわかる。

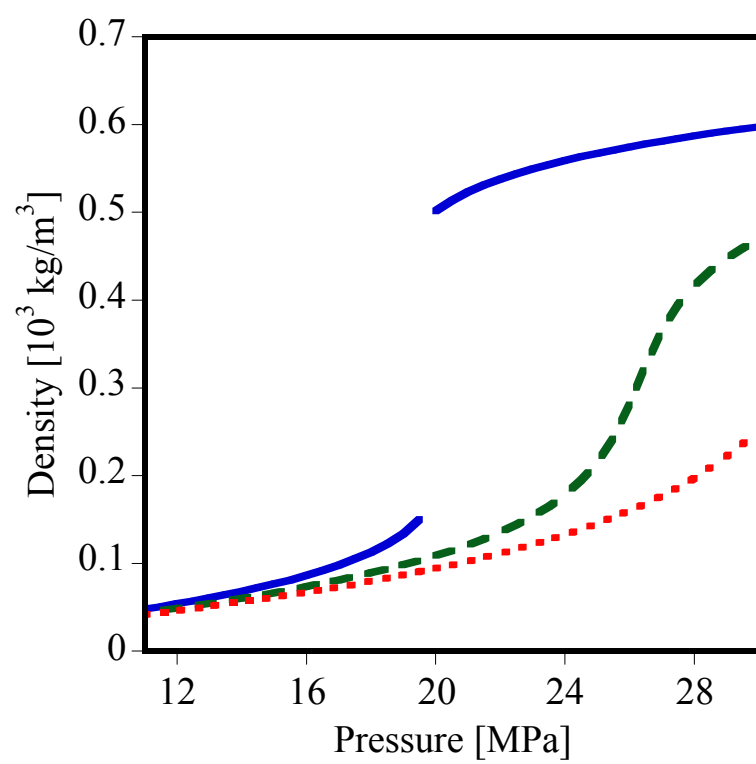


図 5.8 高温高压水の圧力と密度の関係
(実線: 365 °C 破線: 390 °C 点線: 410 °C)

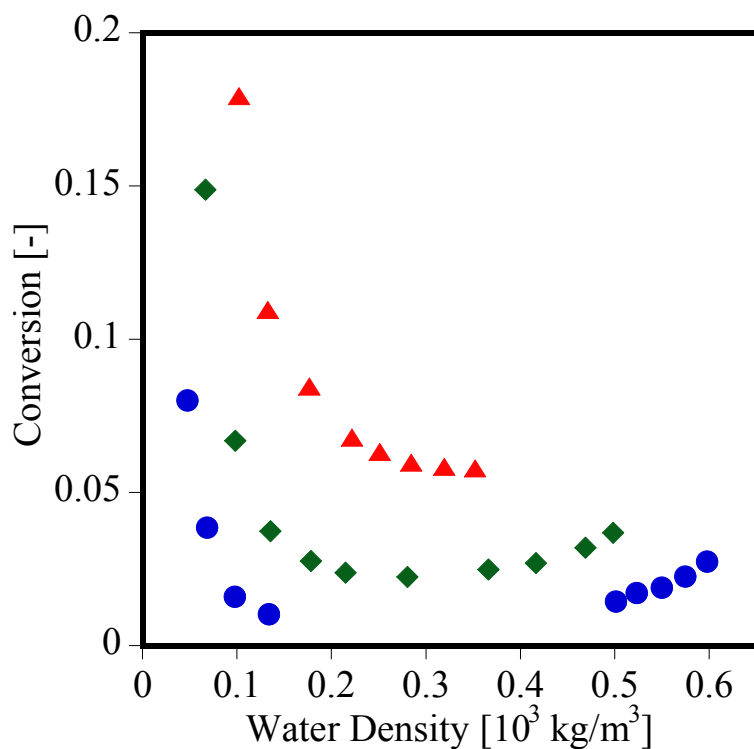
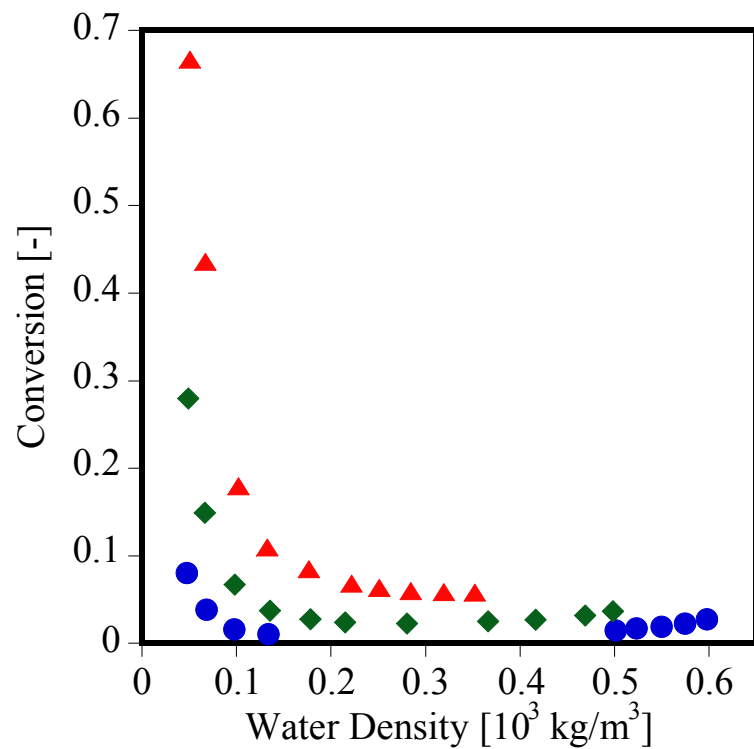


図 5.9 1-オクテン転化率と水密度の関係

(●: 365 °C ◆: 390 °C ▲: 410 °C)

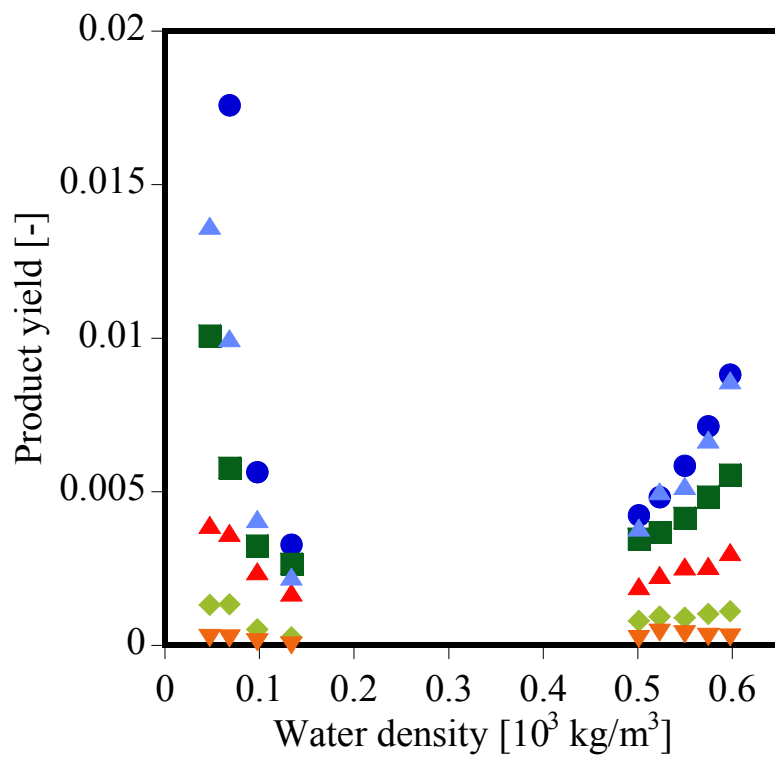
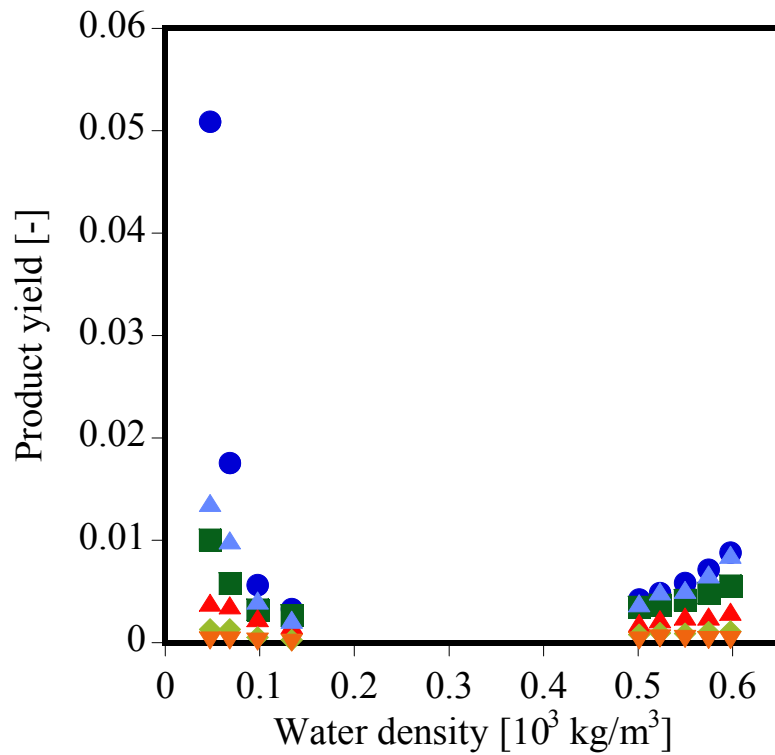


図 5.10 生成物収率の水密度依存性(365 °C)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

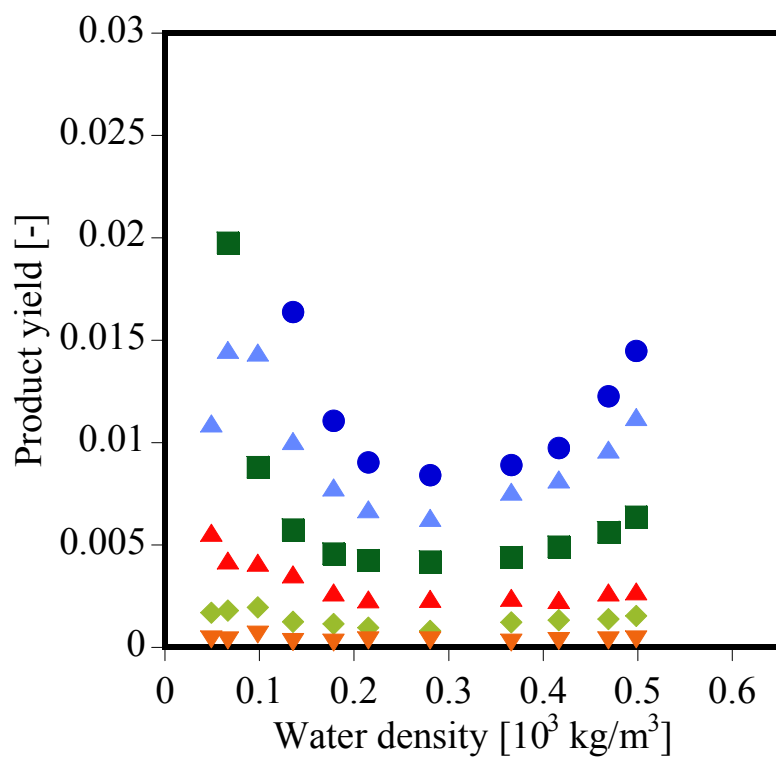
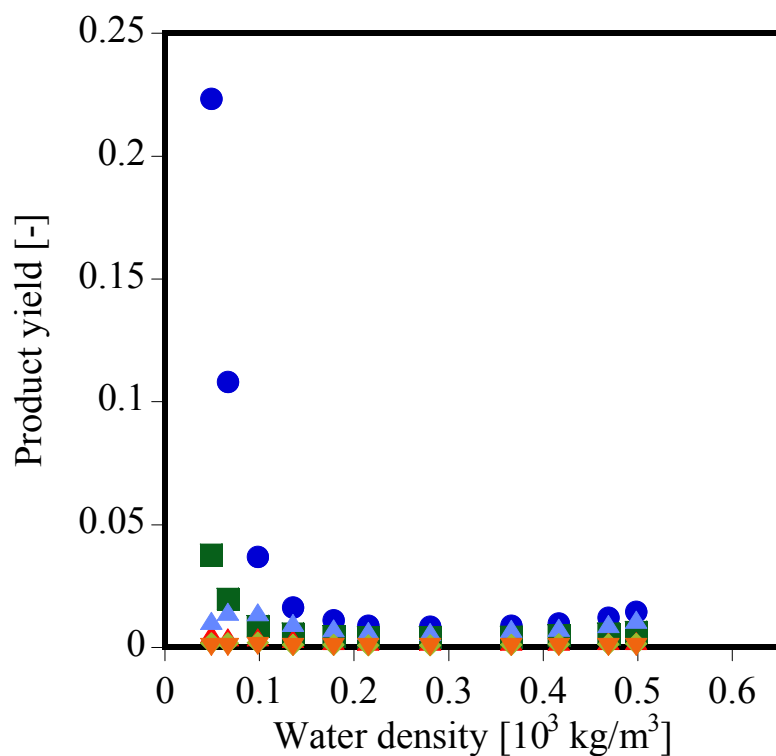


図 5.11 生成物収率の水密度依存性(390 °C)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

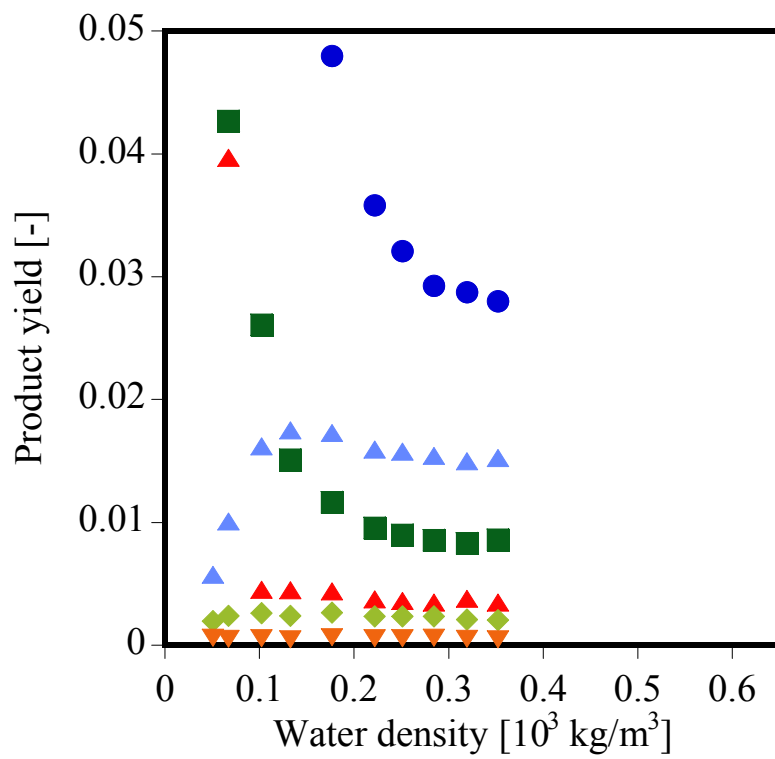
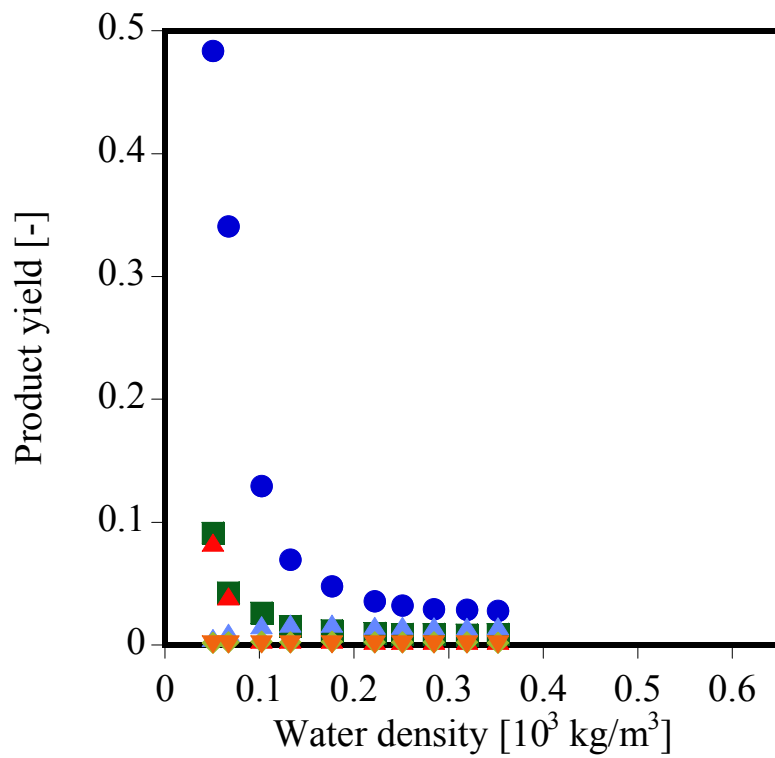


図 5.12 生成物収率の水密度依存性(410 °C)

(●: Y₂-Octene ■: Y₃-Octene ▲: Y₄-Octene ▲: Y₂-Octanol ◆: Y₃-Octanol ▼: Y₄-Octanol)

5.3 速度論的解析及び考察

本節では、1-オクテン酸触媒反応の速度論的解析を通して、高温高压水中での固体酸触媒反応の詳細について定量的に議論した結果について述べる。

5.3.1 反応の定式化

第四章で明らかになった反応経路(図 4.31)を元に、反応を定式化する。なお、特に反応初期の解析を行うため、1-オクテン、2-オクテン、2-オクタノール間の反応(r_1 , r_2 , r_3)を考える。

各反応は基質に対して一次反応であると考えられるため、各反応は以下の式で表される。

$$r_1 = k_1 C_{1\text{-Octene}} \quad (5.1)$$

$$r_2 = k_2 C_{1\text{-Octene}} \quad (5.2)$$

$$r_3 = k_3 C_{2\text{-Octanol}} \quad (5.3)$$

k_1, k_2, k_3 : 各反応の速度定数

ここで、各反応がわかったときに定まるのは 1-オクテンの濃度と 2-オクタノールの濃度である。よって、これらの式を用いて 1-オクテン転化率 $X_{1\text{-Octene}}$ と 2-オクタノール収率 $Y_{2\text{-Octanol}}$ を表し、実験値から各速度定数を求める。

1-オクテンおよび 2-オクタノールの減少速度は以下の式で表される。

$$-r_{1\text{-Octene}} = r_1 + r_2 = k_1 C_{1\text{-Octene}} + k_2 C_{1\text{-Octene}} \quad (5.4)$$

$$-r_{2\text{-Octanol}} = -r_2 + r_3 = -k_2 C_{1\text{-Octene}} + k_3 C_{2\text{-Octanol}} \quad (5.5)$$

ここで、転化率及び収率と W/F の関係を導出するには、本来設計方程式を立てて解くべきである。しかし今回の場合は体積変化のない押し出し流れ反応器(PFR)であるため、回分式反応器と同様に解き、反応時間 t を空間時間 τ 、特に触媒反応なので W/F に置き換えることで導出が可能である。すなわち、以下の二式を解けばよい。

$$\frac{dC_{1\text{-Octene}}}{dt} = -r_1 - r_2 = -(k_1 + k_2)C_{1\text{-Octene}} \quad (5.6)$$

$$\frac{dC_{2\text{-Octanol}}}{dt} = r_2 - r_3 = k_2 C_{1\text{-Octene}} - k_3 C_{2\text{-Octanol}} \quad (5.7)$$

(5.6)式は $t = 0$ で $C_{1\text{-Octene}} = C_{1\text{-Octene}, 0}$ を考慮すると、

$$C_{1\text{-Octene}} = C_{1\text{-Octene}, 0} \exp(-(k_1 + k_2)t) \quad (5.8)$$

転化率は、定義より以下の式で表される。

$$X_{1\text{-Octene}} = \frac{C_{1\text{-Octene}, 0} - C_{1\text{-Octene}}}{C_{1\text{-Octene}, 0}} = 1 - \exp(-(k_1 + k_2)t) \quad (5.9)$$

一方、(5.7)式の辺々を(5.6)式で割ると、以下の式になる。

$$\frac{dC_{2\text{-Octanol}}}{dC_{1\text{-Octene}}} = -\frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{k_3}{k_1 + k_2} \frac{C_{2\text{-Octanol}}}{C_{1\text{-Octene}}} \quad (5.10)$$

(5.10)式は $dy/dx = A + By/x$ の形であるため、公式を用いて以下の式が導出される。

$$C_{2\text{-Octanol}} = -\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} C_{1\text{-Octene}} + \text{Const} \cdot C_{1\text{-Octene}}^{\frac{k_3}{k_1 + k_2}} \quad (5.11)$$

ここで初期条件($C_{1\text{-Octene}} = C_{1\text{-Octene}, 0}$ において $C_{2\text{-Octanol}} = 0$)と、(5.8)式を用いると、

$$C_{2\text{-Octanol}} = -\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} C_{1\text{-Octene}, 0} \exp(-(k_1 + k_2)t) + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} C_{1\text{-Octene}, 0} \exp(-k_3 t) \quad (5.12)$$

よって、収率の定義より、2-オクタノール収率は以下の式で表される。

$$Y_{2\text{-Octanol}} = \frac{C_{2\text{-Octanol}}}{C_{1\text{-Octene},0}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} (-\exp(-(k_1 + k_2)t) + \exp(-k_3t)) \quad (5.13)$$

5.3.2 速度定数の算出

前項の(5.9)式、(5.13)式を用い、実験値にFittingを行うことで各反応の速度定数 k_1 、 k_2 、 k_3 を求める。実験条件は以下の通りである。

温度:	290, 310, 330, 350, 365, 380, 390, 400, 410, 420 °C
圧力:	25 MPa
1-オクテン初期濃度:	0.10 mol/L

なお、(5.9)式は変形すると、 k_1+k_2 を傾きとする線形の形に落とし込むことができるが、(5.13)式は線形にならない。そこでKaleidaGraph ver.3.6の回帰計算機能を用いて、非線形最小二乗法によるFittingを行った。なお、以下統計的な誤差の扱いについては文献を参考にした^{[80]-[82]}。具体的には(5.9)式からは k_1+k_2 を、(5.13)式からは k_2 、 k_3 を求めた。

各温度についての実験値およびFitting結果を図5.13～22に示す。いずれも実験値によく乗っており、前記の反応経路で反応をうまく説明できることがわかる。

求めた各反応の速度定数 k を表5.1に示す。 k_1 (二重結合異性化)と k_2 (水和)はほぼ同じ値を示し、それらに対して k_3 (脱水)は大幅に大きいことがわかる。なお、 k_3 については330 °C以下では値を求めることができなかった(Fittingをおこなっても $k_3 = 0$ となる)。これは、 r_3 の反応基質が出発物質の1-オクテンでないために、 r_3 の速度が r_2 に対して大幅に遅くなったためであると考えられる。

ここで、一般的に速度定数 k は以下の式で示されるアレニウス型の温度依存性をとる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.14)$$

A : 活性化因子 E : 活性化エネルギー R : 気体定数 T : 絶対温度

(5.14)式より、 $\ln k$ を $1/T$ に対してプロットすれば直線になるはずである。求めた速度定数をアレニウスプロットした結果を図5.23に示す。このように全ての反応について、速度定数の温度依存性

は単純な直線にならず、特に臨界温度近傍で傾きが大きく変化しており、反応が変化していることがわかる。これまでの考察から、この反応の変化は、水物性の変化によるものであると考えられるため、高温高压水中における固体酸触媒機構のモデルを提案する。

5.3.3 高温高压水中における固体酸触媒反応機構のモデル

高温高压水中における固体酸触媒反応機構として以下のモデルを提案する。

(機構 A)

金属酸化物表面には酸点が存在し、そこに反応基質が吸着することで活性化され、反応が進行する。この場合、水と反応基質は競争吸着するため、水は反応阻害効果を持つ。この機構を A とする。

(機構 B)

金属酸化物表面に水が吸着すると、その水は解離してプロトンが出来る。このプロトンが反応基質に付加することで活性化が起き、反応が進行する。金属酸化物表面のプロトン濃度は、既往の研究^[33]によると、水のイオン積 K_w の 0.45 次に比例するため、イオン積の値によって反応促進、阻害が起こる。この機構を B とする。

高温高压水中の固体酸触媒反応機構モデルとしては、機構 A と機構 B が両方起きており、水物性の変化に応じて支配的な機構が連続的に変化しているとする。機構 A は一般的な気相の触媒反応機構であり、機構 B は水が解離してできるプロトンを想定している点で液相に近い反応機構である。これらの足し合わせを考えることは、超臨界水を含む高温高压水では、物性が連続的に変化するという点を強く意識したモデルと言える。この機構の模式図を図 5.23 に示した。

5.3.4 反応機構モデルの定式化と Fitting

それぞれの反応を、機構 A および B について立式する。

(a)機構 A

• r_1 (二重結合異性化)

一分子反応であるため、Langmuir の吸着モデルにしたがって各過程を書き下すと以下のようになる。

$$A: \text{基質の吸着} \quad v_A = k_A C_{1\text{-Octene}} \theta_V - k_A' \theta_{1\text{-Octene}} \quad (5.15)$$

$$B: \text{水の吸着} \quad v_B = k_B C_{\text{H}_2\text{O}} \theta_V - k_B' \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.16)$$

$$R: \text{吸着分子の反応} \quad r = k_R \theta_{1\text{-Octene}} \quad (5.17)$$

$$C: \text{生成物の脱離} \quad -v_C = k_C' \theta_{2\text{-Octene}} - k_C C_{2\text{-Octene}} \theta_V \quad (5.18)$$

v : 各過程の速度 k : 各過程の速度定数 θ : 被覆率 V : 空の吸着サイト

また被覆率の定義より、

$$\theta_V + \theta_{1\text{-Octene}} + \theta_{2\text{-Octene}} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (5.19)$$

第二章の検討より本系は反応律速であるので、それ以外の過程に定常状態近似を適用すると、以下の式が導かれる。

$$\theta_{1\text{-Octene}} = K_A C_{1\text{-Octene}} \theta_V \quad (5.20)$$

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}} = K_B C_{\text{H}_2\text{O}} \theta_V \quad (5.21)$$

$$\theta_{2\text{-Octene}} = K_C C_{2\text{-Octene}} \theta_V \quad (5.22)$$

よって、(5.19) ~ (5.22)式より θ_V が求まる。

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A C_{1\text{-Octene}} + K_B C_{\text{H}_2\text{O}} + K_C C_{2\text{-Octene}}} \quad (5.23)$$

K : 各過程の平衡定数 ($K = k / k'$)

(5.17)、(5.20)、(5.23)式から反応速度式が求まる。

$$r = \frac{k_R K_A C_{1\text{-Octene}}}{1 + K_A C_{1\text{-Octene}} + K_B C_{\text{H}_2\text{O}} + K_C C_{2\text{-Octene}}} \quad (5.24)$$

ここで、高温高压水中の反応であるから $K_B C_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1 + K_A C_{1\text{-Octene}} + K_C C_{2\text{-Octene}}$ と考えられる。この仮定のもとに(5.24)式を書き換えると以下の式が得られる。このとき、 k_1 は吸着の平衡定数を含んだ値となっている。

$$r = \frac{k_R K_A C_{1\text{-Octene}}}{K_B C_{\text{H}_2\text{O}}} = k_1 \frac{C_{1\text{-Octene}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.24')$$

• r_2 (水和)

二分子反応であるため、触媒化学で最も一般的なLangmuir-Hinshelwood機構を仮定する。基本的な考え方は r_1 と同じであるが、吸着した1-オクテンと吸着した水の反応を考えるため、反応の式が以下のように変化する。

R: 吸着分子同士の反応 $r = k_R \vartheta_{1\text{-Octene}} \theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (5.25)

反応速度は次の式で表される。

$$r = \frac{k_R K_A K_B C_{1\text{-Octene}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_A C_{1\text{-Octene}} + K_B C_{\text{H}_2\text{O}} + K_C C_{2\text{-Octanol}})^2} \cong \frac{k_R K_A C_{1\text{-Octene}}}{K_B C_{\text{H}_2\text{O}}} = k_2 \frac{C_{1\text{-Octene}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.26)$$

• r_3 (脱水)

水和同様に Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定する。ただし、水分子が抜けていく反応であるため、吸着した2-オクタノールと空の吸着サイトとの反応を考える。

R: 吸着分子と空サイトの反応 $r = k_R \vartheta_{2\text{-Octanol}} \theta_V$ (5.27)

反応速度は次の式で表される。

$$r = \frac{k_R K_A C_{2\text{-Octanol}}}{(1 + K_A C_{2\text{-Octanol}} + K_B C_{\text{H}_2\text{O}} + K_C C_{2\text{-Octene}})^2} \cong \frac{k_R K_A}{K_B^2} \frac{C_{2\text{-Octanol}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2} = k_3 \frac{C_{2\text{-Octanol}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (5.28)$$

(b)機構 B

機構Bが起きるような触媒表面には、水分子が非常に高密度で存在すると考えられ、そのような表面ではバルク反応に近い反応が起きると予想される。また既往の文献より、触媒表面付近のプロトン濃度は水のイオン積 K_W の0.45次に比例する。プロトンが触媒となる場合にはカルボカチオンを経由する反応が起きると考えられ、基質へのプロトン付加が起きる過程の活性化律速になっていると仮定すると、各反応速度は以下のように表せる。

$$r_1 = k_1 K_W^{0.45} C_{1\text{-Octene}} \quad (5.29)$$

$$r_2 = k_2 K_W^{0.45} C_{1\text{-Octene}} \quad (5.30)$$

$$r_3 = k_3 K_W^{0.45} C_{2\text{-Octanol}} \quad (5.31)$$

高温高压水中での固体酸触媒反応ではこれらが同時に起こりうるので、各反応速度は機構 A、B の足し合わせとなる。ここで、水の濃度は十分に高いため、定数と見なせることを考慮すると、各反応速度は以下のように表される。

$$r_1 = k_{1A} \frac{C_{1\text{-Octene}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} + k_{1B} K_W^{0.45} C_{1\text{-Octene}} = \left(\frac{k_{1A}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} + k_{1B} K_W^{0.45} \right) C_{1\text{-Octene}} \quad (5.32)$$

$$r_2 = k_{2A} \frac{C_{1\text{-Octene}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} + k_{2B} K_W^{0.45} C_{1\text{-Octene}} = \left(\frac{k_{2A}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} + k_{2B} K_W^{0.45} \right) C_{1\text{-Octene}} \quad (5.33)$$

$$r_3 = k_{3A} \frac{C_{2\text{-Octanol}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2} + k_{3B} K_W^{0.45} C_{2\text{-Octanol}} = \left(\frac{k_{3A}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2} + k_{3B} K_W^{0.45} \right) C_{2\text{-Octanol}} \quad (5.34)$$

全ての反応速度が水の物性値を含む定数と、基質濃度の積で書き表されていることがわかる。よって、求めた速度定数はこれらの水物性の情報を含んでいるものと考えられ、それ故、アレニウスプロットが直線に乗らないと考えられる。

そこで求めた各速度定数の温度依存性が、このような水物性で説明できるかを確かめる。各機構の速度定数 k_A 、 k_B がアレニウス型の温度依存性を示すと仮定し、活性化因子 A_A 、 A_B 、活性化エネルギー E_A 、 E_B をパラメータとして速度定数 k の温度依存性に対してFittingを行った。FittingはMicrosoft Excel 2003 のソルバー機能を用いた最小二乗法によって行った。Fitting結果を図 5.24 に、またパラメータとして求めた活性化因子と活性化エネルギーの値を表 5.2 に示す。

各速度定数の温度依存性を良く再現出来ていることがわかる。すなわち、前節で提案した、二つの反応機構が並列して起こるモデルを考えることで、現象を説明できることがわかった。

5.3.5 活性化エネルギーに関する考察

Fitting でパラメータとして用いた活性化因子、活性化エネルギーは、化学反応を考える上で非常に重要な値である。そこで特に活性化エネルギーの値から、反応に関する議論を行った。まず全体的な傾向から見ると、異性化及び水和反応と、脱水反応では傾向が大きく違うことがわかる。異性化と水和については、機構 A の活性化エネルギーのほうが、機構 B のそれよりもかなり大きい値である。一方、脱水については同程度か、むしろ機構 A の方が小さい値を示す。活性化エネルギーが大きいほど、反応の温度依存性は高まるので、機構による活性化エネルギーの違いが、温度によって生成物選択性が大きく異なることの一因になっていると考えられる。また、細部を見ると、機構 B の異性化と水和の活性化エネルギーは同程度の値を示している。機構 B はカルボカチオンへの活性化を律速と仮定しており、その場合両者の値は等しくなるはずであるため、この結果は極めて妥当であると考えられる。

続いて、既往の文献値との比較を行った。ただし、活性化エネルギーは触媒種によって異なるのが普通であり、また文献値は基本的に気相反応の値であるため、高温高压水中の反応である本系と比較するのは多少無理があるとも考えられ、値のオーダーと傾向についての比較を中心に行った。表 5.3 に、各炭素数の直鎖オレフィンの二重結合異性化、水和の活性化エネルギーおよび、直鎖アルコールについての脱水反応の活性化エネルギーの文献値を示す。なお、文献で使われていた触媒のほとんどは、典型的なブレンステッド酸点を持つ触媒と考えられる。

異性化反応についてみると、文献値は炭素数の増加と共に活性化エネルギーが大きくなっているため、C8 だと百数十程度になることが予想され、本研究の機構 B(プロトンとの反応)に近い値であった。吸着のエネルギーを考慮に入れていないため乱暴な議論にはなるが、機構 B も既往の文献もカルボカチオンを経由していると考えられるため、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。一方、機構 A(表面酸点での反応)の活性化エネルギーは文献値と比べて相当大きい値となっており、反応機構の違いが現れていると考えられる。

水和反応についても、やはり機構 B においては文献値に近い値となっており、妥当な値であることが示唆される。一方、機構 A は文献値よりも大きい値であった。

脱水反応については、本系の値は機構 B についても文献値より 100 kJ は大きく、かなり大きい値が得られていると考えられる。これについては、気相に比べて水が高密度で存在する反応場であることが関係していると考えられ、例えばアルコールが安定化されることによって、活性化エネルギーが大きくなっている可能性などが考えられる。

5.3.6 支配的な触媒機構の温度、水密度依存性

ここまでで求めたパラメータは温度依存性のデータから求めたものであるが、この値を用いれば他の条件での実験も再現出来るはずである。そこでまず第二節で取り上げた水密度依存性を例に、この機構の適用範囲について議論を行った。

図 5.26、5.27 に各温度の 1-オクテン転化率と 2-オクタノール収率の実験値と計算値を示す。広い水密度域で反応を良く再現出来ており、提案した 2 つの機構からなるモデルの正しさがうかがわれる。ただし、非常に水密度が小さい完全な気相領域では、特に低温ほど実験値からずれており、本モデルを気相まで外挿することには注意が必要であることがわかる。

触媒機構モデルが特に亜臨界水、超臨界水中では外挿可能であることが示唆されたため、一定圧力下での温度、一定温度下での水密度に対して支配的な機構がどのように変わっているかを示す。各反応の見かけの速度定数 k のうち、機構Aの占める割合、機構Bの占める割合をそれぞれ機構Aの支配度、機構Bの支配度と定義する。機構Aの支配度について、25 MPa一定下の温度依存性を図 5.27 に示す。この場合は、亜臨界水中で機構Bが支配的であった反応が、臨界温度付近で急激に機構A支配に変化していることがわかる。すなわち、わずかな物性変化で触媒機構を大幅に変えられることがわかる。一方、390 °C一定下の水密度依存性を図 5.28 に示す。この場合も密度により支配的な反応を大幅に変えられることがわかるが、その変化は温度に対する変化と比べると緩やかで、任意の割合で触媒機構の割合を設定できることがわかる。また、異性化及び水和と、脱水では同じ水密度でも支配度が異なっている。これは条件をうまく選ぶことで、触媒機構を調節し、反応の選択性を制御できる可能性を示していると言える。

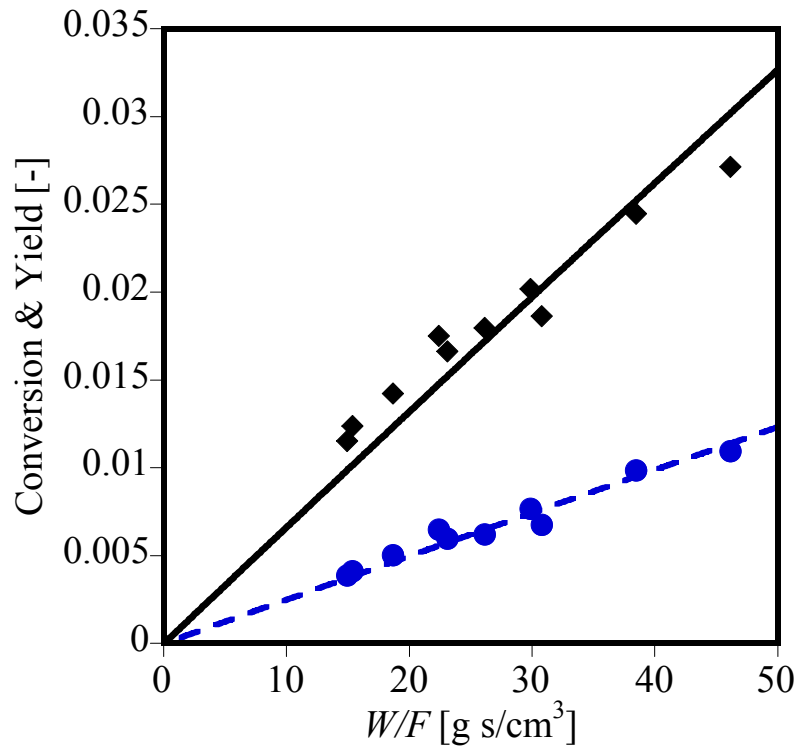


図 5.13 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (290 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

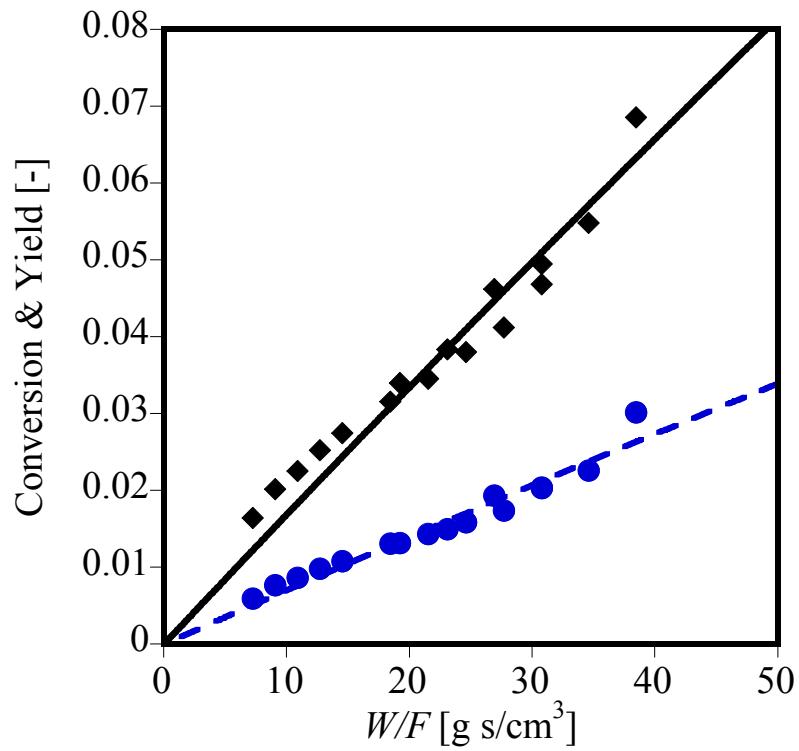


図 5.14 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (310 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

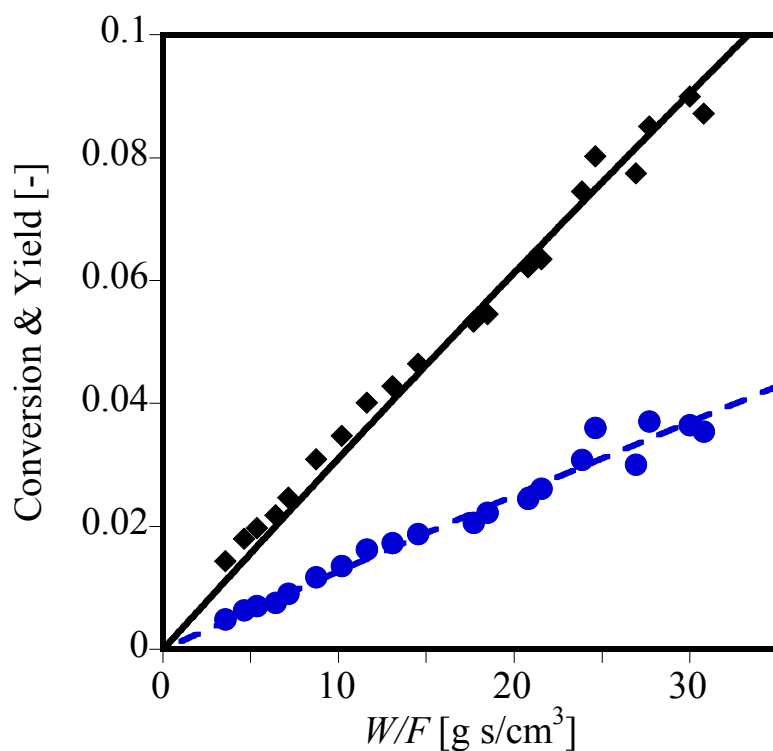


図 5.15 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (330 °C)

(◆ : $X_{1\text{-Octene}}$ ● : $Y_{2\text{-Octene}}$ 実線 : $X_{1\text{-Octene-calc}}$ 破線 : $Y_{2\text{-Octene-calc}}$)

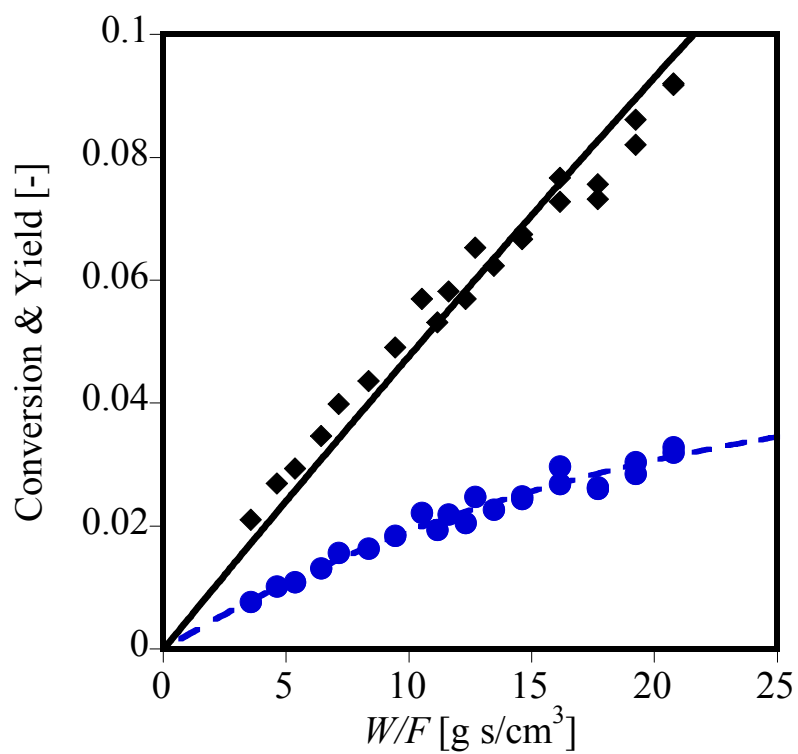


図 5.16 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (350 °C)

(◆ : $X_{1\text{-Octene}}$ ● : $Y_{2\text{-Octene}}$ 実線 : $X_{1\text{-Octene-calc}}$ 破線 : $Y_{2\text{-Octene-calc}}$)

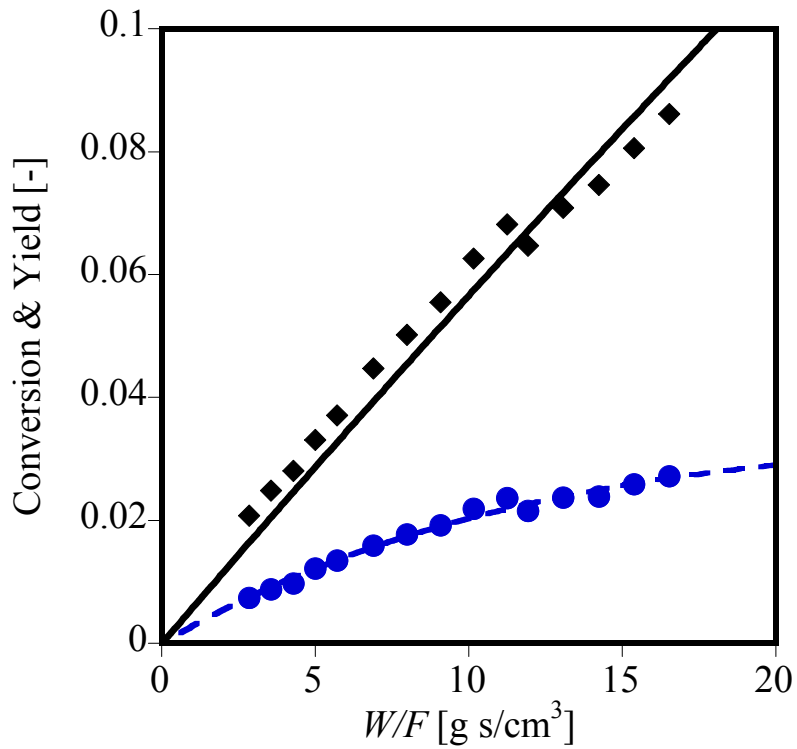


図 5.17 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (365 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

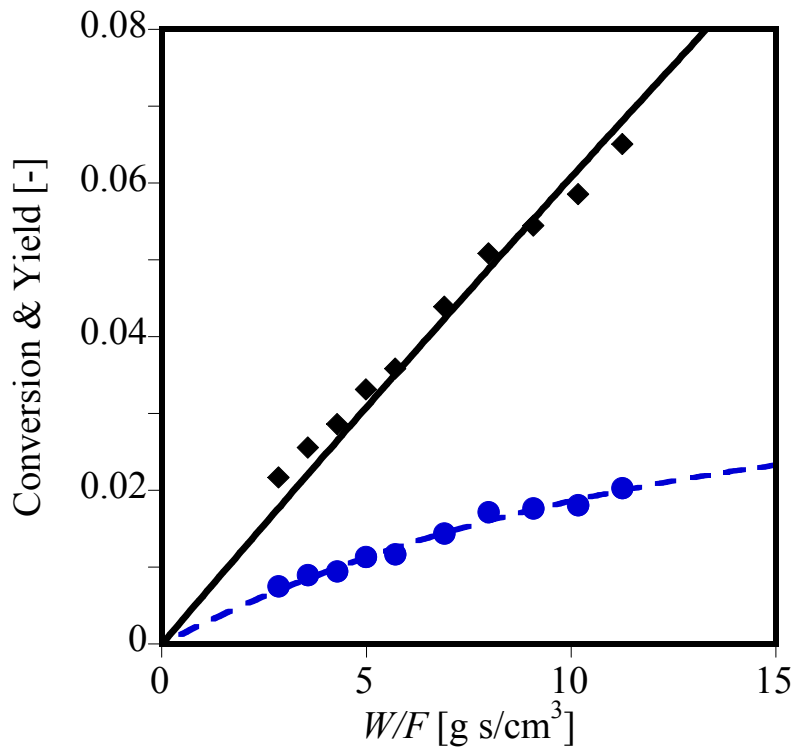


図 5.18 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (380 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

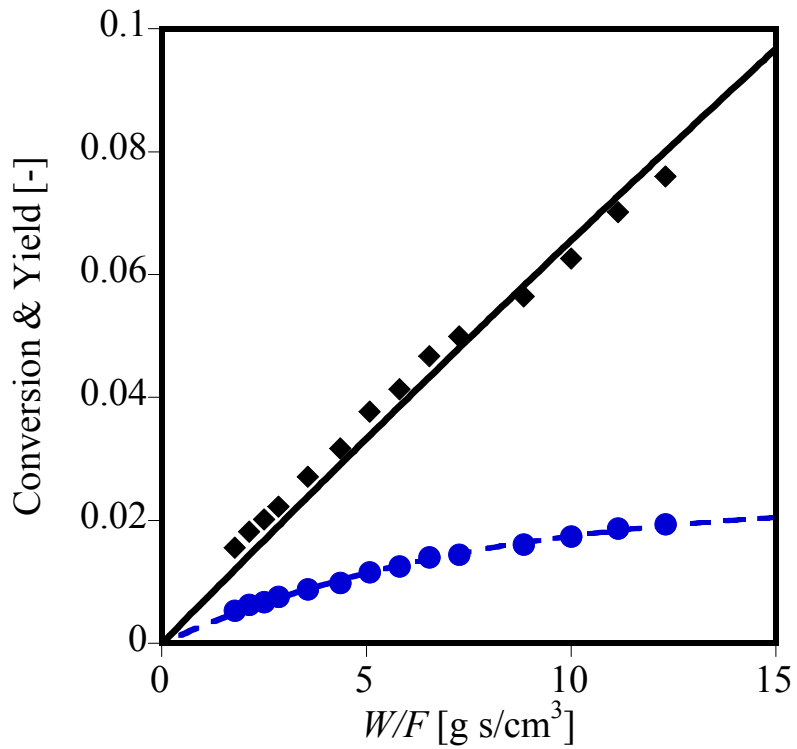


図 5.19 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (390 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

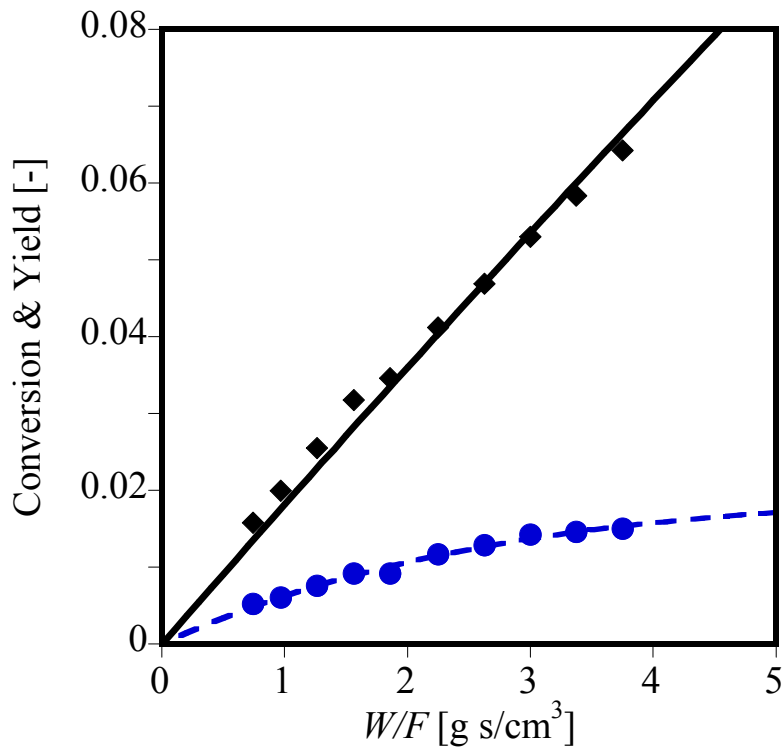


図 5.20 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (400 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

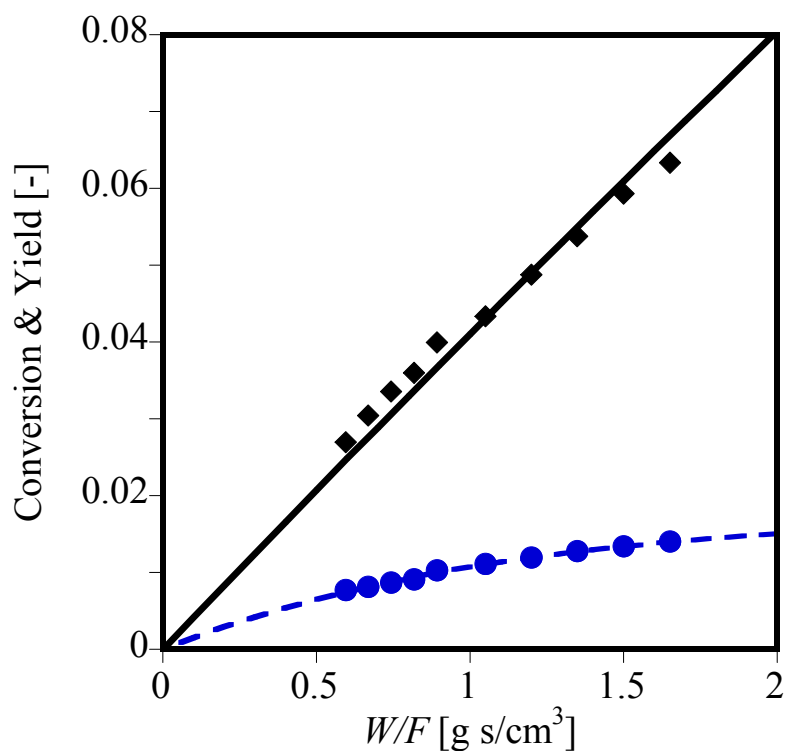


図 5.21 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (410 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

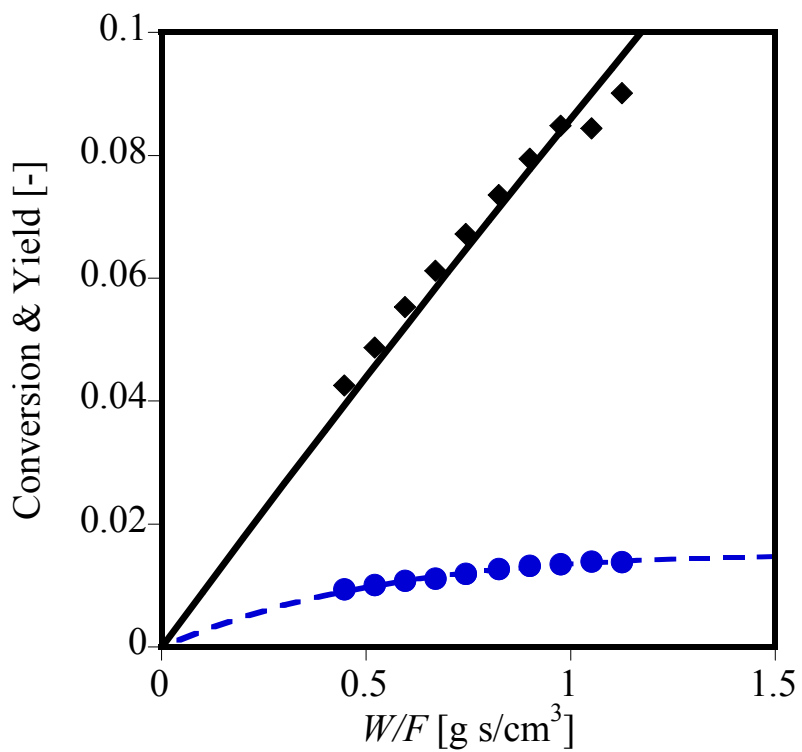


図 5.22 転化率及び 2-オクタノール収率の実験値とFitting結果 (420 °C)

(◆ : X₁-Octene ● : Y₂-Octene 実線 : X₁-Octene-calc 破線 : Y₂-Octene-calc)

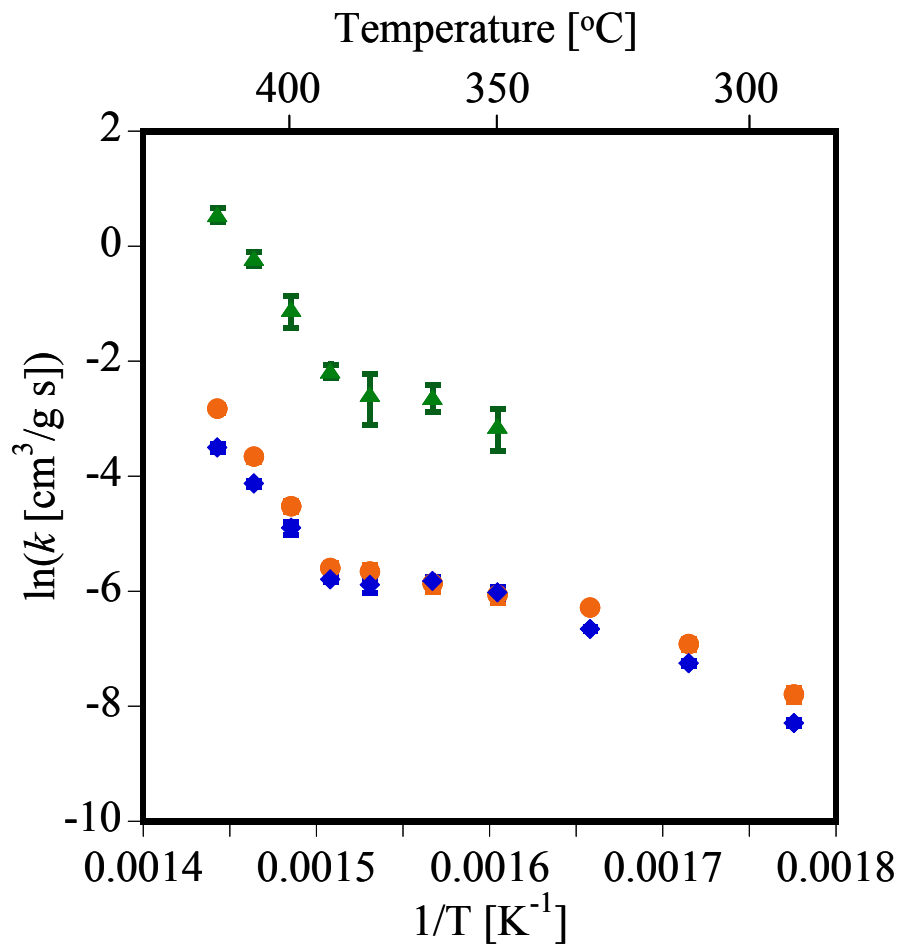


図 5.22 各速度定数のアレニウスプロット

●: k_1 (isomerization) ◆: k_2 (hydration) ▲: k_3 (dehydration)

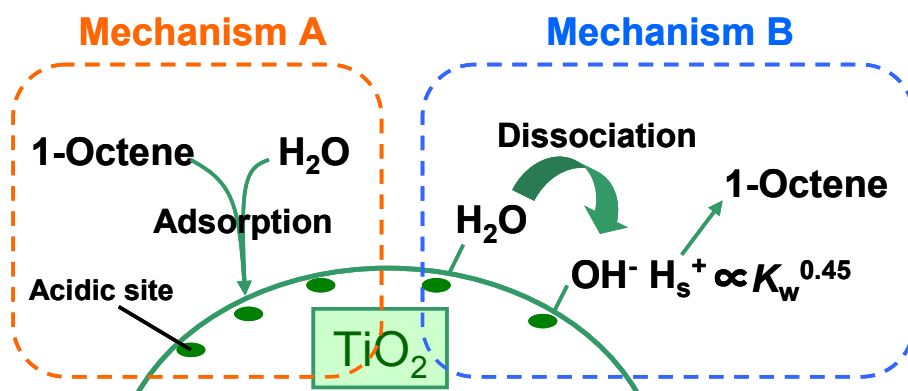


図 5.23 固体酸触媒反応機構モデルの模式図

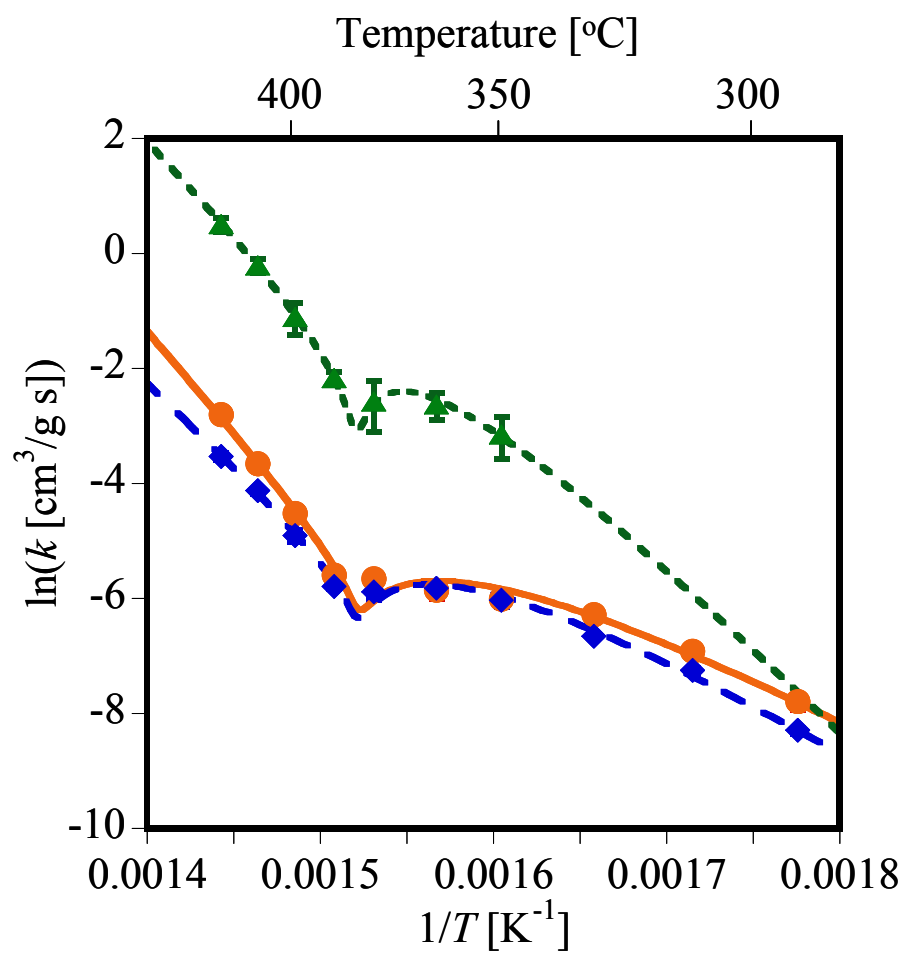


図 5.24 アレニウスプロットへの Fitting 結果

実験値

●: k_1 (isomerization) ◆: k_2 (hydration) ▲: k_3 (dehydration)

Fitting 値

実線: k_1 破線: k_2 点線: k_3

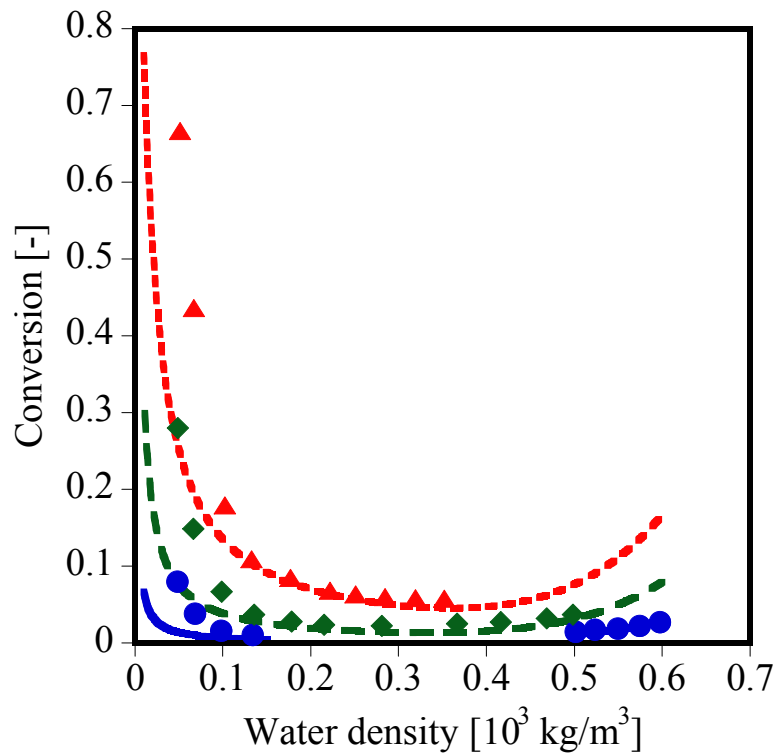


図 5.25 転化率の水密度依存性

実験値 ●: 365 °C ◆: 390 °C ▲: 410 °C 計算値 実線: 365 °C 破線: 390 °C 点線: 410 °C

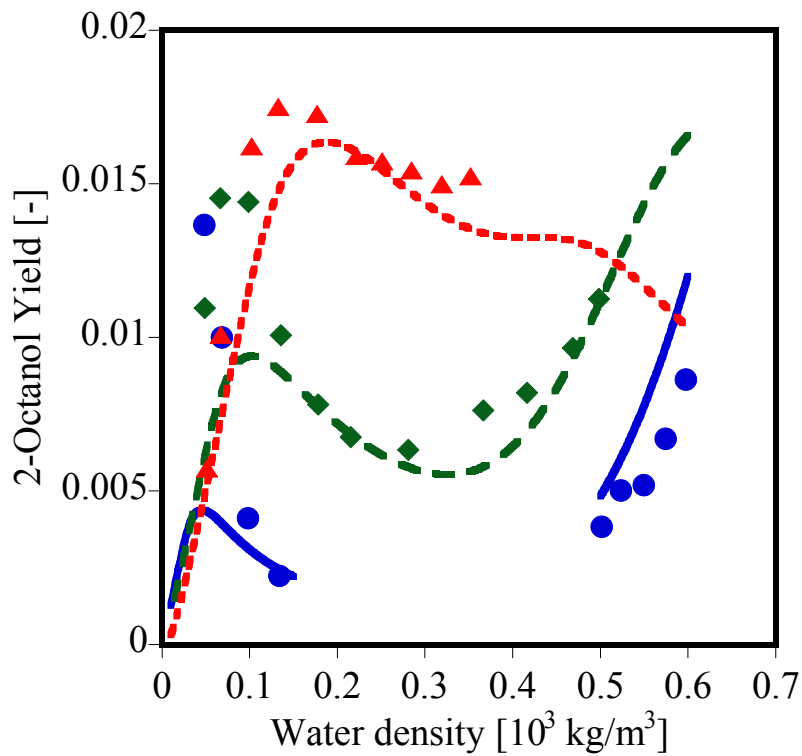


図 5.26 2-オクタノール収率の水密度依存性

実験値 ●: 365 °C ◆: 390 °C ▲: 410 °C 計算値 実線: 365 °C 破線: 390 °C 点線: 410 °C

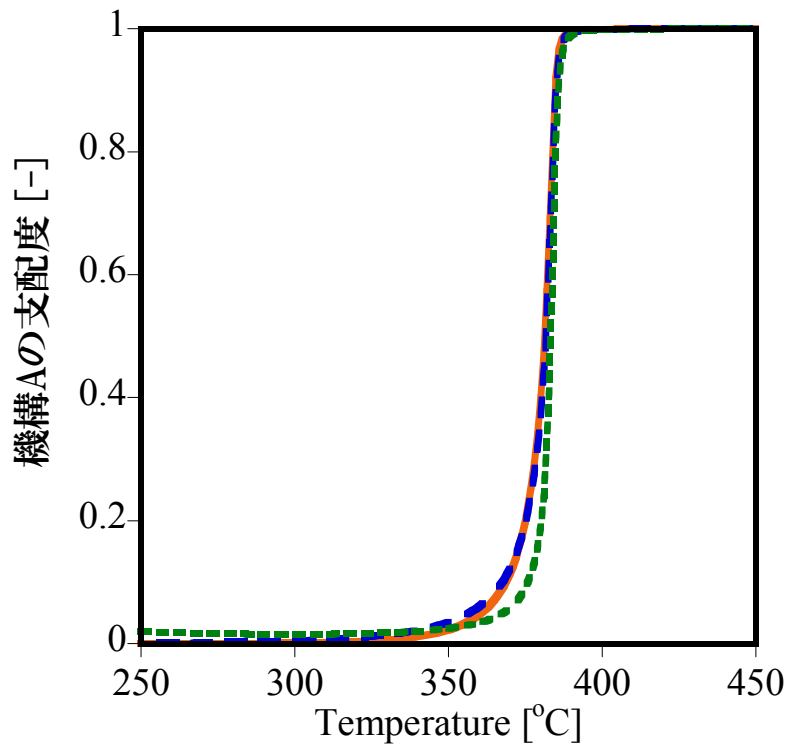


図 5.27 機構 A 支配度の温度依存性(25 MPa)

実線: Isomerization 破線: Hydration 点線: Dehydration

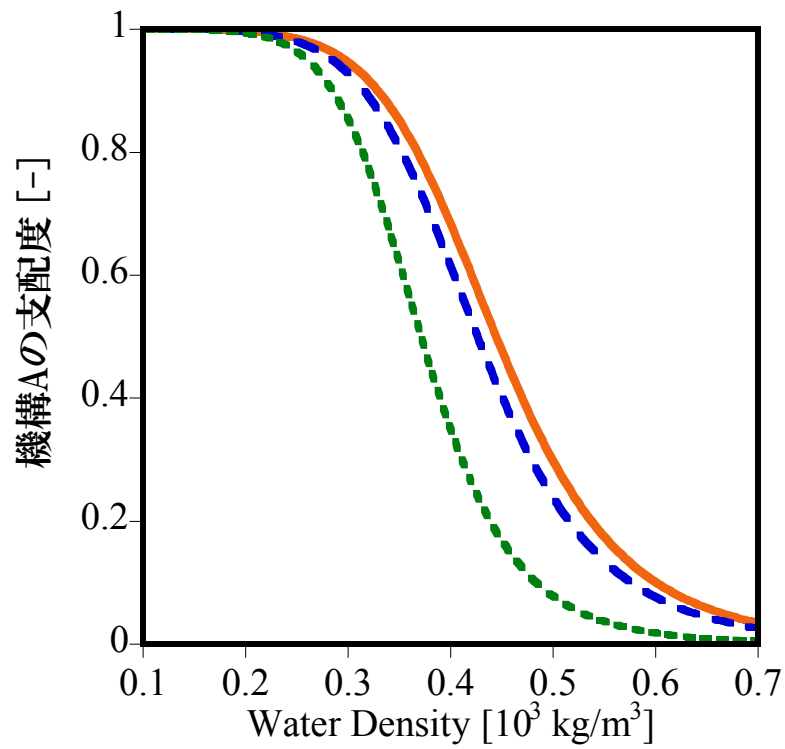


図 5.28 機構A支配度の水密度依存性(390 °C)

実線: Isomerization 破線: Hydration 点線: Dehydration

表 5.1 各反応の速度定数

Temperature [°C]	k_1 (Isomerization) [cm ³ /g s]	k_2 (Hydration) [cm ³ /g s]	k_3 (Dehydration) [cm ³ /g s]
290	$4.1(\pm 0.5) \times 10^{-4}$	$2.5(\pm 0.1) \times 10^{-4}$	-
310	$9.9(\pm 0.9) \times 10^{-4}$	$7.1(\pm 0.3) \times 10^{-4}$	-
330	$1.9(\pm 0.1) \times 10^{-3}$	$1.3(\pm 0.1) \times 10^{-3}$	-
350	$2.3(\pm 0.3) \times 10^{-3}$	$2.4(\pm 0.3) \times 10^{-3}$	$4.4(\pm 1.5) \times 10^{-2}$
365	$2.9(\pm 0.4) \times 10^{-3}$	$3.0(\pm 0.3) \times 10^{-3}$	$7.3(\pm 1.7) \times 10^{-2}$
380	$3.5(\pm 0.4) \times 10^{-3}$	$2.8(\pm 0.3) \times 10^{-3}$	$7.7(\pm 3.2) \times 10^{-2}$
390	$3.7(\pm 0.3) \times 10^{-3}$	$3.1(\pm 0.1) \times 10^{-3}$	$1.2(\pm 0.1) \times 10^{-1}$
400	$1.1(\pm 0.1) \times 10^{-2}$	$7.5(\pm 0.8) \times 10^{-3}$	$3.3(\pm 0.9) \times 10^{-1}$
410	$2.6(\pm 0.2) \times 10^{-2}$	$1.6(\pm 0.8) \times 10^{-2}$	$8.2(\pm 1.0) \times 10^{-1}$
420	$6.0(\pm 0.4) \times 10^{-2}$	$3.0(\pm 0.2) \times 10^{-2}$	$1.8(\pm 0.2)$

表 5.2 活性化因子と活性化エネルギー

	n \ m	1-isomerization	2-hydration	3-dehydration
	E_{mn} [kJ/mol]	Mechanism A	265 (±6)	221 (±3)
	Mechanism B	128 (±8)	146 (±4)	246 (±9)
$\ln A_{mn}$	Mechanism A	45.0	36.8	43.2
	Mechanism B	31.1	34.4	56.4

表 5.3 各反応の活性化エネルギー(文献値)

反応	炭素数	反応詳細	触媒種	手法	活性化エネルギー [kJ/mol]	文献No.
二重結合 異性化	4	1 to 2	alumina	実験	29	64
		1 to 2		実験	52	65
		1 to cis-2	zeolite (ZSM-5)	計算	63	66
		1 to 2	zeolite (D-ZSM-5)	実験	49	67
		1 to trans-2	amberlyst 15	実験	63	68
		1 to cis-2		実験	69	68
	5	1 to 2	zeolite	計算	38 - 49	69
		1 to 2	zeolite (Na-Y)	実験	63- 92	69
		1 to trans-2	amberlyst 15	実験	81	68
		1 to cis-2		実験	89	68
	6	1 to 2	alminosilicate molecular sieve	計算	105	70
		1 to 2	Pt-alumina	実験	109	71
1 to trans-2		amberlyst 15	実験	90	68	
1 to cis-2			実験	99	68	
水和	2	1 to *		計算	186	72
	3	1 to *		計算	147	72
		1 to 2-ol	HCl	実験	113	73
		1 to 2-ol	H-ZSM-5	実験	50 - 140	74
		1 to 2-ol	C8P	実験	149	83
4	1 to 2-ol	XE-307	実験	154	84	
脱水	3	2-ol to 1	alumina	実験	113	75
		2-ol to 1		実験	134	76
		2-ol to 1	silica-25%alumina	実験	136	76
		2-ol to 1	silica-13%alumina	実験	126	76
		2-ol to 1	titania	実験	92	77
		2-ol to 1	thoria	実験	123	76
	4	2-ol to 2	titania	実験	63	77
		2-ol to trans-2 2-ol to cis-2	alumina	実験	128	75
	5	2-ol to 1	alumina	実験	106	75
		2-ol to trans-2 2-ol to cis-2		実験	93	75
			実験	122	75	
			実験	110	75	

1: 1-オクテン 2: 2-オクテン 2-ol: 2-オクタノール *: 活性化状態

amberlyst 15, C8P, XE-307 はイオン交換樹脂

5.4 生成物選択性と触媒反応機構

本節では生成物選択性から触媒反応機構について議論を行った結果を示す。

5.4.1 2-オクテンのシストランス選択性

・温度依存性

1-オクテンおよび 2-オクタノールを基質とした反応における cis-2-Octene / trans-2-Octene 比を図 5.29 に示す。反応圧力は 25 MPa 一定とした。なお、各温度で W/F が大きく異なるため、横軸には基質転化率をとった。ここで、1-オクテンは試薬の段階で 2-オクテンをわずかに不純物として含み、その比は cis / trans = 0.5 であった。

どちらの物質から反応を始めた場合も cis / trans 比は転化率によらず一定になることがわかる。なお、1-オクテンを出発物質としたときに低転化率で cis / trans 比が増加するのは、試薬に含まれる不純物の影響と考えられる。一般的にシストランス比を解析する場合には、シストランス異性化や逆反応等の影響がない、転化率ゼロの点まで外挿する必要があるが、本系ではそれらの影響があまりないためにこのまま解析ができると考えられる。

傾向としてはどちらも、低温ほど cis / trans 比が小さく、1 かそれより少ない程度であり、高温になるにつれて値が大きくなることがわかる。また、温度による変化は、2-オクタノールからの反応の方が大きいこともわかる。

・圧力依存性

温度依存性同様、1-オクテンおよび 2-オクタノールを基質とした反応における cis-2-Octene / trans-2-Octene 比を図 5.30 および図 5.31 に示す。

1-オクテンを基質とした反応については、 W/F 依存性のデータではないため、各温度について水密度依存性の形で示した。時間依存性がわからないので厳密な議論ではないが、密度の増加とともに cis / trans 比が減少していく傾向にあることがわかる。

2-オクタノールを基質とした反応について見ると、やはり転化率にはあまり依存せずに一定であることがわかる。cis / trans 比は 1-オクテンからの場合と同様に密度が多い方が小さく、32 MPa では 1 かそれより小さい程度になっていることがわかる。

得られた傾向をまとめると、圧力を一定にした場合には温度が高いほど cis / trans 比は大きく、

温度を一定にした場合には水密度が小さいほど、cis / trans 比は大きかった。ここで前節までの議論を踏まえると、cis / trans 比が大きい条件ほど、反応機構 A(触媒表面酸点での反応)が支配的になっている。一方、cis / trans 比が小さく、その値が 1 かそれ以下になっている条件では反応機構 B(プロトンとの反応)が支配的になっている。これらを基に触媒の酸性質に関する議論を行う。

オレフィンの二重結合異性化反応については、もしブレンステッド酸で反応が起きるなら、例えば 1-ブテン(C4)の場合は図 5.32 に示すようなカルボニウムイオン中間体をとる^{[42][63][85]}。この中間体は触媒表面に対してC₁-C₂-C₃の面を平行に吸着しているため、H_aが抜ければシス体が、H_bが抜ければトランス体が生成する。ここで、H_aとH_bの反応性は差がないと考えられ、すなわちこのような中間体を通る場合はcis / trans比が 1 となる。これを踏まえると、プロトンの付加を仮定した機構 Bのcis / trans比が 1 に近いことは整合性がとれており、逆にcis / trans比が 1 より大きい機構Aが支配的な条件では、ブレンステッド酸ではない可能性が考えられる。例えば、ルイス酸を触媒とした 1-ブテン異性化の場合は、Hが引き抜かれてブテニルカルボニウムイオン中間体を取り、このとき 1-ブテンのトランス形とゴーシュ形の存在比によってcis / trans = 2 となると言われている^[85]。また、二重結合の異性化は塩基触媒上でも進むことが知られており、その場合はアリルアニオンを中間体とし、cis / trans比が 1 より大幅に大きくなる^{[63][85]}。

2 級アルコールの脱水反応については、図 5.33 に示すような機構が考えられている^{[46][78][85]}。ここで生成物選択性を決めるのは、反応が(III)のカルボニウムイオンを通るか、(IV)のようにH⁺とOHが競争的に脱離する経路を通るかであり、一般的には(III)であれば平衡組成に近い値となり、(IV)を通ればcis- / trans-2-Octene比や 1-Octene / 2-Octene比が高い値を示すとされている。図 5.34、図 5.35 にTHERGAS^[79]によって計算した平衡組成より求めたcis- / trans-2-Octene比および 1-Octene / 2-Octene比を示す。ここで、計算に用いた熱力学パラメータは基の加成則^[86]に基づく計算値であり、また理想気体を仮定したときの平衡組成であるため、求めた値は高温高压水中における平衡組成を正確に示すものではないが、平衡状態における傾向(cis体よりtrans体の方が、1-オクテンより 2-オクテンの方が多)は十分に反映された値であると考えられる。平衡組成ではcis- / trans-2-Octene比が 1 よりも小さく、このことはカルボニウムイオンを経由する機構Bが支配的な低温、高水密度になるほどcis / trans比が小さくなることと合致している。一方、機構Aが支配的な領域でcis / trans比が高くなることは、触媒表面のルイス酸・塩基点における協奏機構によって脱水が進行している可能性を示している。ここで、ブレンステッド酸触媒においても高いcis / trans

比を与える場合があることが報告されている^[87]ため、絶対に協奏機構が起きていると言い切ることは出来ないが、機構Bから機構Aになるに従いcis / trans比が平衡値から離れていくことは、自由な回転が阻害されるような、より表面との相互作用が強い触媒機構に変化していることを示す結果であることは間違いないと考えられる。

5.4.2 1-オクテンと2-オクテンの選択性

2-オクタノールの脱水反応においては、1-オクテンと2-オクテンの選択性も重要な情報となる。図5.36に25 MPa一定下における1-Octene / 2-Octene比を温度ごとに、また図5.37に390 °C一定下における比を圧力ごとに示す。高温ほど、また低水密度ほど1-Octene / 2-Octene比は大きくなっていることがわかる。前項で述べた脱水反応の機構に従うと、1-Octene / 2-Octene比も(IV)を通る場合に大きくなることから、この結果も機構Aの活性点としてレイス酸点が存在することを示唆する結果であると言える。

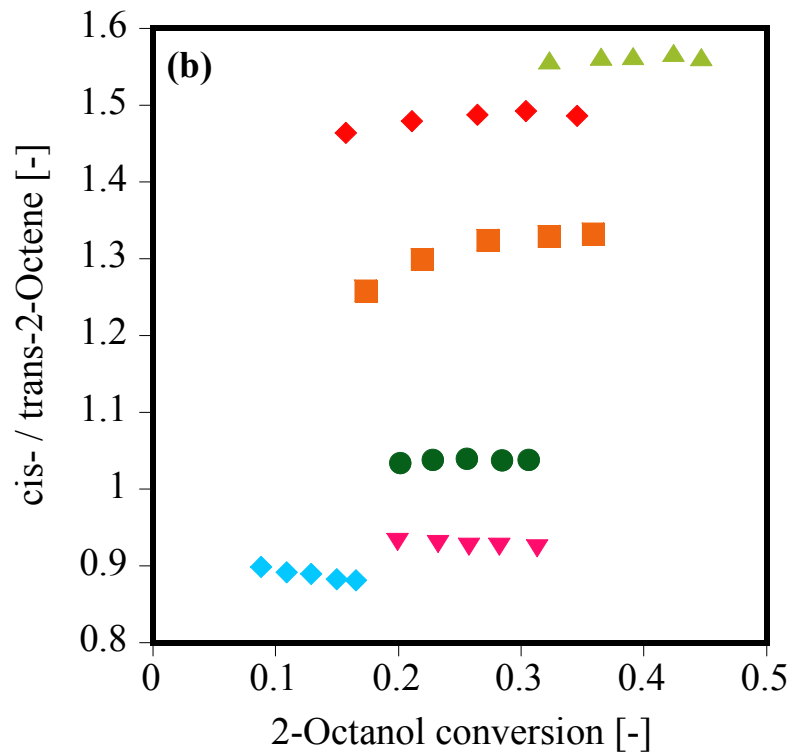
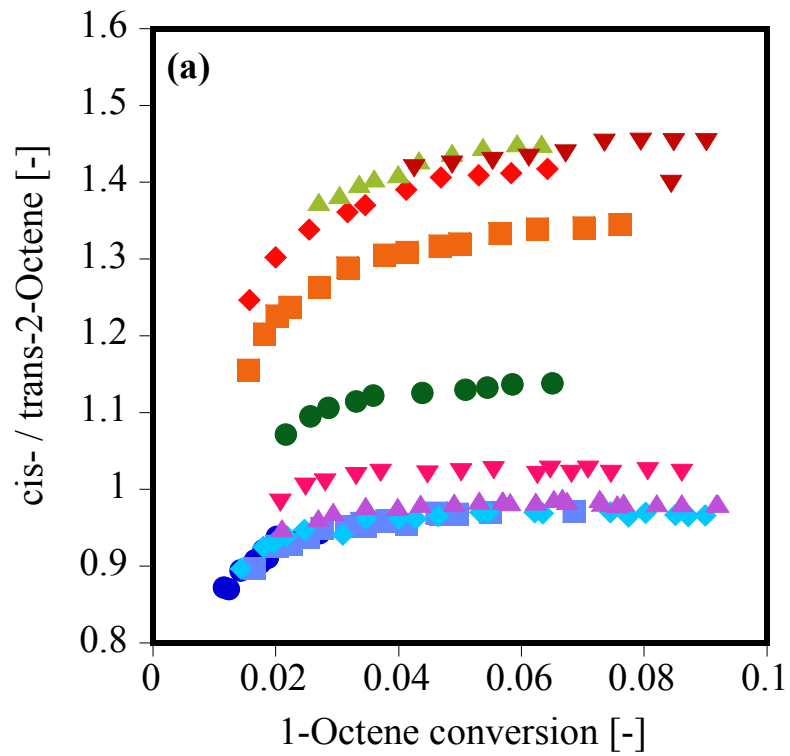


図 5.29 2-オクテンのシストランス選択性 (25 MPa)

(a)1-オクテンから (b)2-オクタノールから

●: 290 °C ■: 310 °C ◆: 330 °C ▲: 350 °C ▼: 365 °C
 ●: 380 °C ■: 390 °C ◆: 400 °C ▲: 410 °C ▼: 420 °C

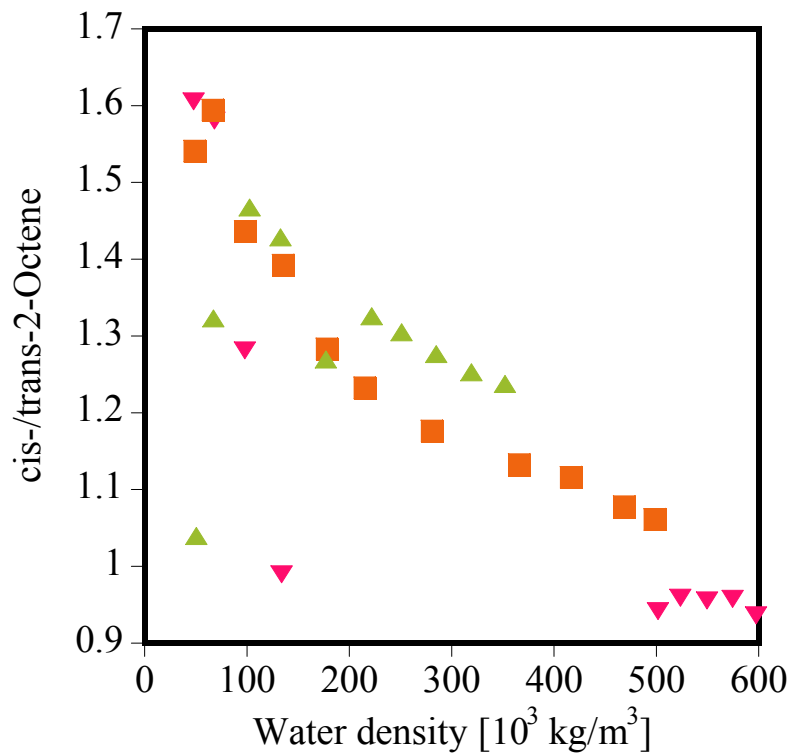


図 5.30 2-オクテンのシストランス選択性 (1-オクテンから)

▼: 365 °C ■: 390 °C ▲: 410 °C

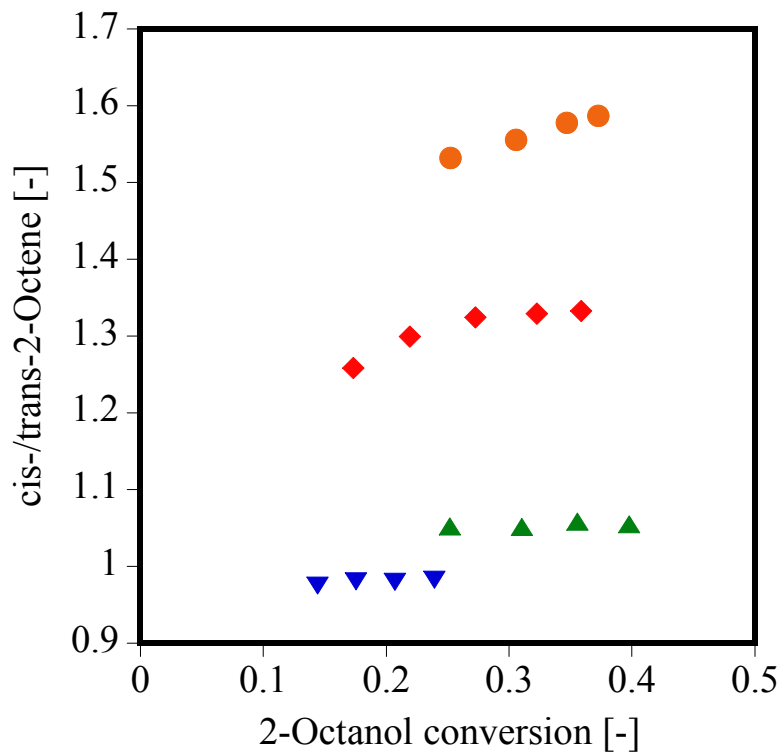


図 5.31 2-オクテンのシストランス選択性(390 °C) 2-オクタノールから

●: 19 MPa (98 kg/m³) ◆: 25 MPa (215 kg/m³)
 ▲: 28 MPa (417 kg/m³) ▼: 32 MPa (500 kg/m³)

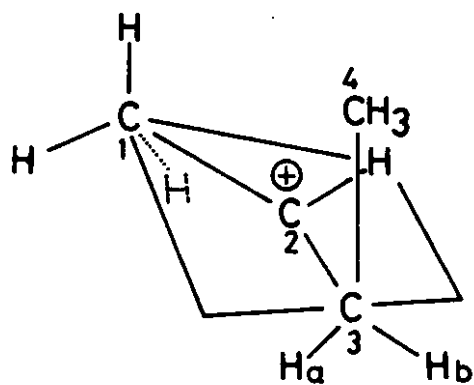


図 5.32 ブテン異性化の中間体^[63]

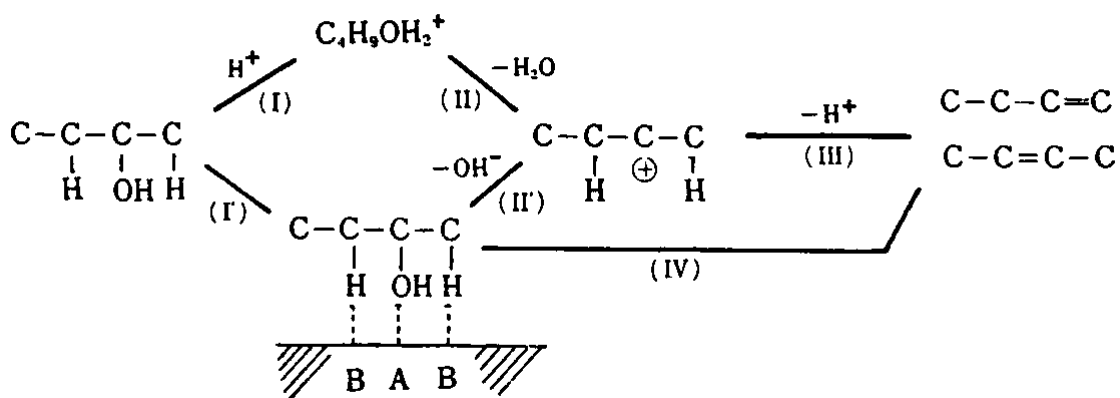


図 5.33 ブタノールの脱水反応機構^[78]

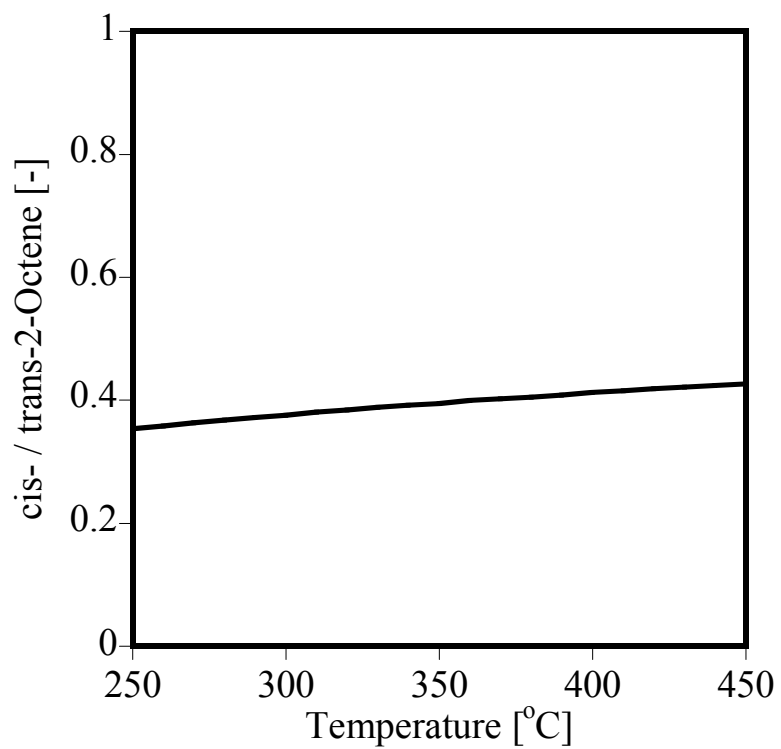


図 5.34 平衡値における cis- / trans-2-Octene 比

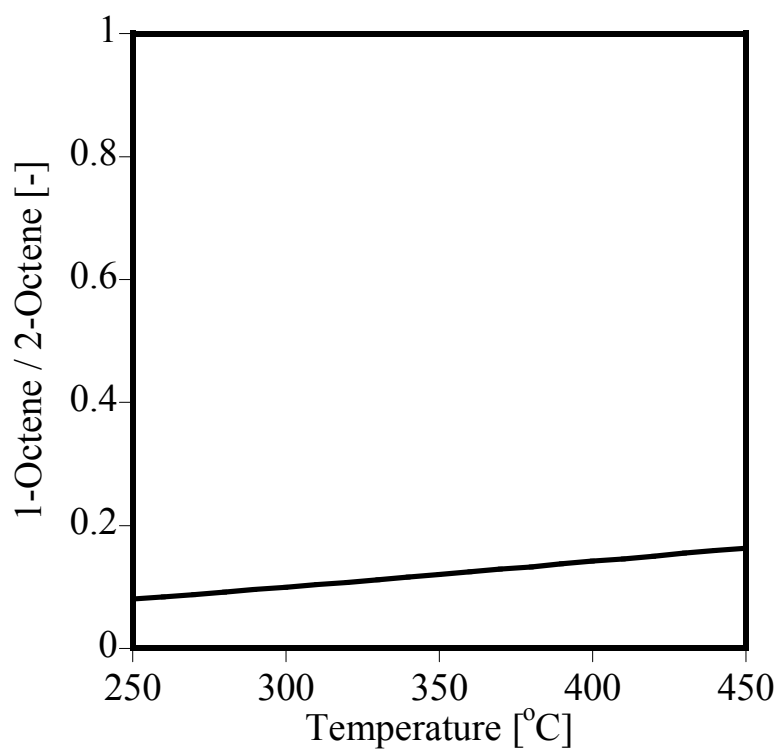


図 5.35 平衡値における 1-Octene / 2-Octene 比

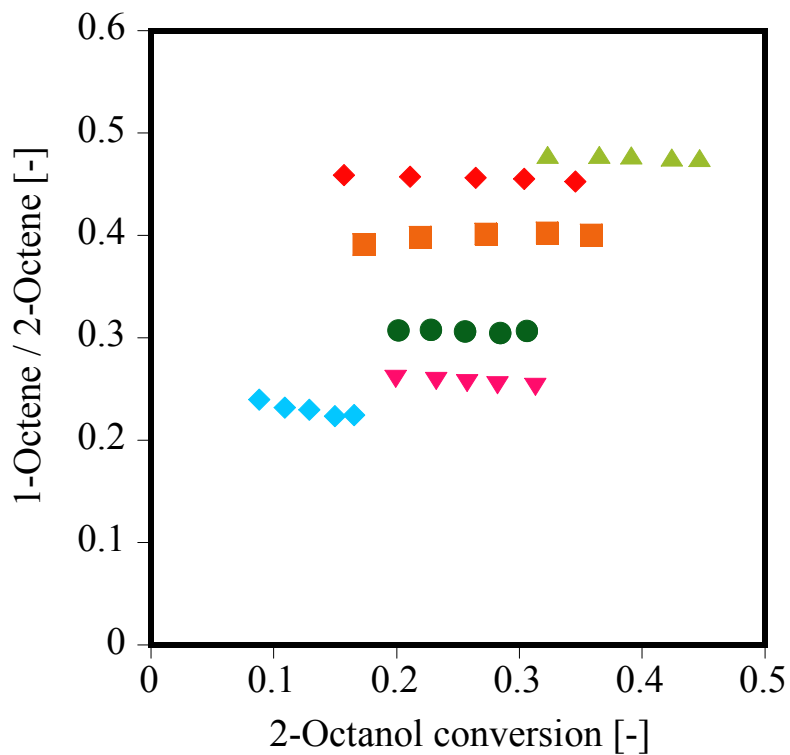


図 5.36 1-オクテンと2-オクテンの選択性 (25 MPa)

◆: 330 °C ▼: 365 °C ●: 380 °C ■: 390 °C ◆: 400 °C ▲: 410 °C

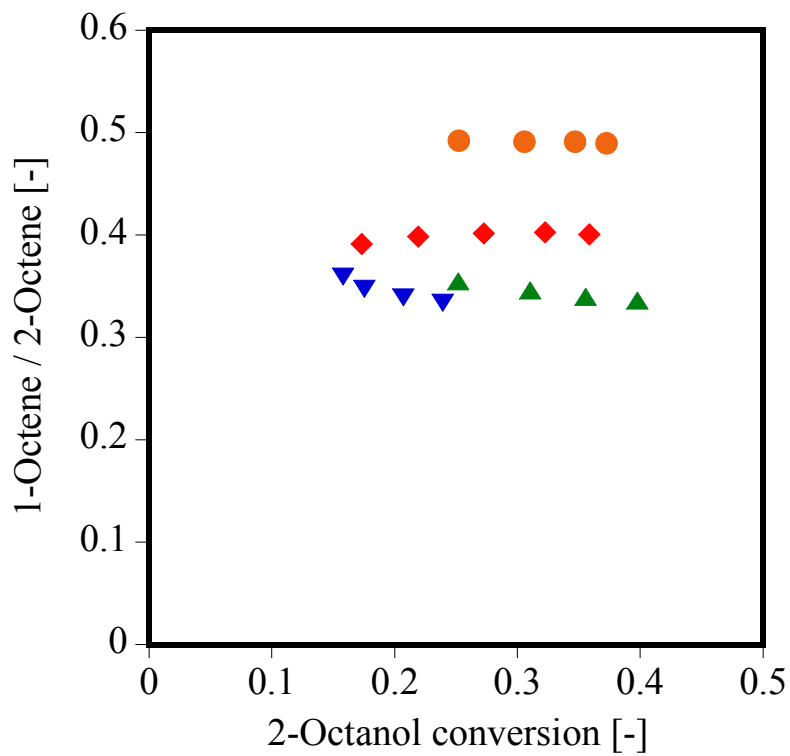


図 5.37 1-オクテンと2-オクテンの選択性(390 °C)

●: 19 MPa (98 kg/m³) ◆: 25 MPa (215 kg/m³)
 ▲: 28 MPa (417 kg/m³) ▼: 32 MPa (500 kg/m³)

6. 結言

本研究ではTiO₂を触媒とした 1-オクテンの酸触媒反応に関する反応工学的検討を通し、高温高圧水中における固体酸触媒反応についての解明、特に水物性と表面反応の関連性を定量的に明らかにすることを目指した。以下に本研究で得られた知見を簡潔に記す。

- ・高温高圧水中での 1-オクテン酸触媒反応における生成物は、直鎖の二重結合異性化オクテンと直鎖の二級オクタノールであった。
- ・反応としては二重結合異性化、水和、脱水が全て可逆に進行していることが確認された。特に反応初期においては 1-オクテン→2-オクテンの異性化、1-オクテン→2-オクタノールの水和、2-オクタノール→2-オクテンの脱水が支配的であることがわかった。
- ・圧力一定下での温度依存性は、臨界温度近傍で大きく変化した。TiO₂系と無触媒系を比較すると高温(超臨界領域)で傾向が大きく異なった。
- ・温度一定下の水密度依存性は密度領域によって異なり、反応に対して阻害(低水密度)、促進(高水密度)の二つの効果を持つことがわかった。
- ・脱水の速度定数は他の反応に比べて 2 オーダー程度高かった。
- ・速度定数のアレニウスプロットは、どの反応においても臨界温度近傍で傾きが変化し、触媒反応機構の変化が示された。
- ・触媒反応機構として、機構 A: 触媒表面酸点における反応と、機構 B: 水が吸着解離して生じるプロトンとの反応の二つが同時に起こるモデルを提案し、各機構に水物性が及ぼす影響を考えると反応を説明できることがわかった。
- ・活性化エネルギーの値は、異性化と水和では機構 B のほうが機構 A よりかなり小さいのに対し、脱水では両機構とも同程度であった。カルボカチオンを中間体とする機構 B の活性化エネルギーについて、異性化と水和の値が同程度であること、それらが既往の文献値とはずれていないことから妥当な値が求まっていると考えられる。一方、同じ機構 B でも、脱水の活性化エネルギーは文

献値よりかなり大きく、これには水が高密度で存在することが関係していると推察した。

・異性化、脱水反応における 2-オクテンのシストランス比、及び脱水反応における 1-オクテンと 2-オクテンの生成比から、機構 A については中間体としてカルボカチオンを経由しないことが示唆され、また触媒表面上のルイス酸点が反応に寄与している可能性が示された。機構 B についてはプロトンが関与する機構と考えることに矛盾しない結果が得られた。

本研究を通して得られた知見、特に触媒反応機構が二つ同時に寄与し、その支配性が水の物性に応じて変わるということは、連続的な物性変化が可能な、高温高压水中での固体酸触媒反応ならではの現象である。また各触媒反応機構の酸性質が異なっている可能性が示されたことは、水物性の制御を通して、反応の選択性を大きく変えることの可能性を示すものである。これらの知見は、環境適応型反応場である高温高压水の可能性を広げる、重要な知見であると考えられる。

最後に今後の展望を述べて本修士論文を締めくくりたいと思う。本修士論文研究で得られた知見は、有機合成反応場としての高温高压水を理解する上での確かな一歩であると自負しているが、一方それは非常にわずかな一歩であり、高温高压水が代替溶媒として実用的に用いられるまでには、現象の理解といった面でも、またもっとテクニカルな面でも多くの山を乗り越える必要があると考える。例えば今回題材として検討を行った固体酸触媒に絞って見ても、高水密度域での表面酸強度と水物性の関係は、まだ詳細なメカニズムに関して検討する余地が残されているし、また本研究でも確認された、低水密度の超臨界領域と完全な気相領域での不一致についても考える必要がある。また触媒材料についても、高温高压水中での安定性、性質、活性について統一的な検討がほとんどなされておらず、気相触媒反応の類推に頼るしかない。さらに、本研究では主に水物性が触媒表面状態に影響を与え、触媒表面が反応に影響を与えることに注目したが、水が高密度に存在すること自体が反応に影響を与える可能性も考えられる。もし、触媒表面が反応に与える影響に加えて、そのような水の溶媒効果が得られるのであれば非常に面白い反応制御が可能となる。今後、このような水の物性と触媒表面近傍での反応について、さらなる知見が得られていくことを願い、また自分自身としても積極的に関わっていきたいと思う。

参考文献

- [1] Paul T. Anastas and John C. Warner, Green Chemistry : Theory and Practice, Oxford University Press, 1998 (邦訳: 日本化学会 科学技術戦略推進機構訳編, グリーンケミストリー, 丸善 (1999))
- [2] 荻野和子ら編, 環境と化学 グリーンケミストリー入門 第二版, 東京化学同人 (2009)
- [3] 奥山格, 有機化学反応と溶媒, 丸善 (1998)
- [4] 新井邦夫, 超臨界流体を用いた分散型プロセスの構築に向けて, 触媒, **47**, 576 (2005)
- [5] 化学工学会超臨界流体部門編, 超臨界流体入門, 丸善 (2008)
- [6] R.L.Smith, H2O properties ver. 5.1 (Microsoft Excel file)
(産業総合研究所 web page 内に同機能を持つプログラムが掲載されている)
URL:<http://riodb.ibase.aist.go.jp/SCF/sdb/scfdb/member/database/bus/PhysicalProperties/H2OPhysicalProperties.html> (2010/01/28 現在)
- [7] R. Span and W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1509 (1996)
- [8] Uematsu M. and Frank E. U., Static dielectric constant of water and steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1291 (1980)
- [9] William L. Marshall and E. U. Franck, Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 295 (1980)
- [10] Takafumi Sato *et al.*, Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water, *Chem. Commun.*, 1566 (2001)
- [11] Karen Chandler *et al.*, Alkylation Reactions in Near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5175 (1997)
- [12] Takafumi Sato *et al.*, Ortho-Selective Alkylation of Phenol with 2-Propanol without Catalyst in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3064 (2002)
- [13] Takafumi Sato *et al.*, Regioselectivity of phenol alkylation in supercritical water, *Green Chemistry*, **4**, 449 (2002)
- [14] Takafumi Sato *et al.*, Dealkylation and Rearrangement Kinetics of 2-Isopropylphenol in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3064 (2002)
- [15] Shawn E. Hunter and Phillip E. Savage, Acid-Catalyzed Reactions in Carbon Dioxide-Enriched High-Temperature Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 290 (2003)

- [16] Naoko Akiya and Phillip E. Savage, Kinetics and Mechanism of Cyclohexanol Dehydration in high temperature water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1822 (2001)
- [17] Michael Jerry Antal *et al.*, Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Dehydration of 1- and 2-Propanol in Hot Compressed Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3820 (1998)
- [18] Xiaodong Xu *et al.*, Mechanism and Temperature-Dependent Kinetics of the Dehydration of tert-Butyl Alcohol in Hot Compressed Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 23 (1997)
- [19] Shawn E. Hunter *et al.*, Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water, *J. Org. Chem.*, **71**, 6229 (2006)
- [20] Taku Michael Aida *et al.*, Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures, *Journal of supercritical fluids*, **50**, 257 (2009)
- [21] Yutaka Ikushima *et al.*, Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908 (2000)
- [22] Osamu Sato *et al.*, Noncatalytic Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone-Oxime in Supercritical Water, *J. Org. Chem.*, **63**, 9100 (1998)
- [23] Yutaka Ikushima *et al.*, Innovation in a chemical reaction process using a supercritical water microreaction system environmentally friendly production of ϵ -caprolactam, *Chem. Commun.*, 2208 (2002)
- [24] Yutaka Ikushima *et al.*, Innovations in chemical reaction processes using supercritical water an environmental application to the production of ϵ -caprolactam, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 935 (2003)
- [25] Rong Zhang *et al.*, Heck Coupling Reaction of Iodobenzene and Styrene Using Supercritical Water in the Absence of a Catalyst, *Chem. Eur. J.*, **10**, 1501 (2004)
- [26] Rong Zhang *et al.*, Noncatalytic Heck coupling reaction using supercritical water, *Chem. Commun.*, 1548 (2003)
- [27] Masahiro Sato *et al.*, Highly-selective and high-speed Claisen rearrangement induced with subcritical water microreaction in the absence of catalyst, *Green Chemistry*, **11**, 763 (2009)
- [28] Yutaka Ikushima *et al.*, Structure and Base Catalysis of Supercritical Water in the Noncatalytic Benzaldehyde Disproportionation Using Water at High Temperatures and Pressures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 210 (2001)
- [29] Yutaka Ikushima *et al.*, An in situ Raman spectroscopy study of subcritical and supercritical water The peculiarity of hydrogen bonding near the critical point, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5855 (1998)
- [30] Phillip E. Savage, Heterogeneous catalysis in supercritical water, *Catal. Today.*, **62**, 167 (2000)
- [31] Phillip E. Savage, A perspective on catalysis in sub- and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, **47**, 407 (2009)

- [32] Kruse Andrea and Vogel Herbert, Heterogeneous catalysis in supercritical media: 2. Near-critical and supercritical water, *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 1241 (2008)
- [33] Kengo Tomita and Yoshito Oshima, Enhancement of the Catalytic Activity by an Ion Product of Suband Supercritical Water in the Catalytic Hydration of Propylene with Metal Oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2345 (2004)
- [34] Kengo Tomita *et al.*, Catalytic Hydration of Propylene with MoO₃/Al₂O₃ in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3341 (2002)
- [35] S. M. Mahajani *et al.*, Direct hydration of propylene in liquid phase and under supercritical conditions in the presence of solid acid catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 4877 (2002)
- [36] Masaru Watanabe *et al.*, Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water, *Applied Catalysis A*, **219**, 149 (2001)
- [37] 寺川史一, 亜臨界・超臨界水中の固体触媒を用いた酸・塩基触媒反応の反応工学的解析, 東京大学修士論文 (2005)
- [38] Masaru Watanabe *et al.*, Conversions of some small organic compounds with metal oxides in supercritical water at 673 K, *Green Chemistry*, **5**, 539 (2003)
- [39] Masaru Watanabe *et al.*, Acidity and basicity of metal oxide catalysts for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K, *Applied Catalysis A*, **245**, 333 (2003)
- [40] Zhong Yi Ding, *et al.*, Catalytic Oxidation in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3257 (1996)
- [41] 富田賢吾, 超臨界水中の固体触媒反応の反応工学的解析, 東京大学博士論文 (2004)
- [42] 菊池英一ら, 新しい触媒化学 第2版, 三共出版 (1997)
- [43] David R. Lide *et al.*, CRC HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS 85th, CRC Press (2004)
- [44] 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会, ガスクロ自由自在 Q&A ~分離・検出編~, 丸善 (2007)
- [45] 田部浩三ら, 金属酸化物と複合酸化物, 講談社 (1978)
- [46] 清山哲郎, 金属酸化物とその触媒作用, 講談社 (1978)
- [47] Hsun-chin chen *et al.*, Effect of Bismuth Addition on Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of Zinc Titanate Ceramics, *Journal of Electronic Materials*, **34**, 119 (2005)
- [48] 尾崎萃, 触媒調製化学, 講談社 (1980)
- [49] Osborn E. F., Subsolidus reactions in oxide systems in the presence of water at high pressures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 147 (1953)
- [50] Jianli Yu and Phillip E. Savage, Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation in supercritical water, *Applied Catalysis B*, **31**, 123 (2001)

- [51] Wachs Israel E *et al.*, Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts, *Catalysis Today*, **116**, 2 (2006)
- [52] 化学工学会編, 化学工学便覧 第六版, 丸善 (1999)
- [53] 荒川健吾, 送変電設備に用いられる PCB 処理プロセスに関する研究, 東京大学修士論文 (2009)
- [54] N. Wakao and J. M. Smith, Diffusion in catalyst pellets, *Chemical Engineering Science*, **17**, 825 (1962)
- [55] Wilke, C. R. and P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.*, **1**, 264 (1955)
- [56] 三木俊一ら, 液体の分子容の簡単な推算法, 化学教育, **27**, 257(1979)
- [57] Lamb W. J., Hoffman G. A., Jonas J., Self-diffusion in compressed supercritical water, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6875 (1981)
- [58] 日本化学会, 化学便覧 第四版, 丸善 (1993)
- [59] Zhou J *et al.*, Molecular dynamics investigation on the infinite dilute diffusion coefficients of organic compounds in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, **172**, 279(2000)
- [60] N. Wakao and J. M. Smith, Diffusion and reaction in porous catalysts, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **3**, 123(1964)
- [61] 雨宮登三編, 石油化学, 産業図書 (1959)
- [62] John McMurry, マクマリー有機化学 第六版, 東京化学同人 (2005)
- [63] 奥原敏夫ら, テストリアクション(3) プテンの異性化, 触媒, **25**, 279 (1983)
- [64] Forni L *et al.*, Influence of internal diffusion in 1-butene isomerization over alumina at high temperatures, *Journal of Catalysis*, **23**, 38 (1971)
- [65] Brouwer, D. M., The mechanism of double-bond isomerization of olefins on solid acids, *Journal of Catalysis*, **1**, 22 (1962)
- [66] Li Hui-Ying *et al.*, A density-functional theory study on double-bond isomerization of 1-butene to cis-2-butene catalyzed by zeolites, *Chemical Physics Letters*, **404**, 384 (2005)
- [67] Junko N. Kondo *et al.*, Double bond migration of 1-butene without protonated intermediate on D-ZSM-5, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 429 (1998)
- [68] Slomkiewicz Piotr M., Isomerization of linear alkenes on Amberlyst 15, *Applied Catalysis A*, **301**, 232 (2006)
- [69] Guo Yu-Hua *et al.*, Theoretical study of two pathways of double-bond isomerization of pentene catalyzed by zeolites, *Computational Materials Science*, **42**, 179 (2008)

- [70] Pu Min *et al.*, Ab initio study on the isomerization of 1-hexene to 2-hexene over the surface of aluminosilicate molecular sieves, *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 955 (2003)
- [71] Michael C. Clark and Bala Subramaniam, Kinetics on a supported catalyst at supercritical, nondeactivating conditions, *AIChE journal*, **45**, 1559 (1999)
- [72] Hirono Ichiro *et al.*, An MO-theoretical study on the hydration of simple olefins, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **49**, 3321 (1976)
- [73] B. T. Baliga and E. Whalley, Pressure effect and mechanism in the acid-catalyzed hydration of propylene and isobutylene, *Canadian Journal of Chemistry*, **42**, 1019 (1964)
- [74] Max H. W. Sonnemans, Hydration and etherification of propene over H-ZSM-5. 1. Kinetic study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2506 (1993)
- [75] Helmut Knözinger *et al.*, The dehydration of alcohols on alumina : XIV. Reactivity and mechanism, *Journal of Catalysis*, **24**, 57 (1972)
- [76] L. de Mourgues *et al.*, , Kinetics of the catalytic dehydration of 2-propanol, *Journal of Catalysis*, **7**, 117 (1967)
- [77] I. Carrizosa and G. Munuera, Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO₂: II. On the mechanism of alcohol dehydration on anatase, *Journal of Catalysis*, **49**, 189 (1977)
- [78] 山口力ら, 二級アルコールの脱水反応における固体酸の触媒活性と選択性, *触媒*, **13**, 26 (1971)
- [79] C. Muller *et al.*, THERGAS Version March 1996 (Program files using Fortran)
- [80] 東京大学教養学部統計学教室編, 統計学入門, 東京大学出版 (1991)
- [81] 藤井宏行, エンジニアのための実践データ解析, 東京化学同人 (2005)
- [82] 丹波誠, これならわかる化学のための統計手法 -正しいデータの扱い方-, 化学同人 (2008)
- [83] L. Petrus *et al.*, Kinetics and equilibriums of the hydration of propene over a strong acid ion exchange resin as catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 433 (1984)
- [84] L. Petrus *et al.*, Kinetics and equilibria of the hydration of linear butenes over a strong acid ion-exchange resin as catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 217 (1986)
- [85] 田部浩三, 触媒のはたらき 改訂版, 化学同人 (1988)
- [86] S. W. Benson, 熱力学と速度論の実際 -有機化合物の熱力学データと速度論パラメータの推定法-, 廣川書店 (1971)
- [87] Chelsey D. Baertsch *et al.*, Genesis of Brønsted Acid Sites during Dehydration of 2-Butanol on Tungsten Oxide Catalysts, *J. Catal.*, **205**, 44 (2002)

謝辞

本修士論文は東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 大島研究室において、2008年4月から2010年2月までの2年間に行った研究成果をまとめたものです。本修士論文研究の遂行に当たっては、数多くの方々にお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

指導教員の大島義人先生には、工学部在籍中の2007年からお世話になり、高温高压水の面白さ、そして研究の面白さを教えて頂きました。もちろん研究内容に関する確なご指導をいただき、研究の転換点にはいつも大島先生のご指摘がありました。厚く御礼申し上げます。

環境システム学専攻の諸先生方をはじめ、諸先生方にも大変お世話になりました。副査の阿久津好明先生には、面談を通して的確なご指摘をいただきました。大友順一郎先生には、ゼミを通じて、表面・界面科学の専門家ならではの貴重なご指摘をいただきました。環境安全センターの布浦鉄兵先生には、GC-MSをお借りするに当たって非常に丁寧なご指導をいただきました。物性研究所の山浦淳一先生にはXRDについてご指導頂きました。心から感謝を申し上げます。

大島・大友研究室の諸先輩方・スタッフの方々にも大変お世話になりました。特に富田賢吾先生には、日々の研究の相談に乗って頂き、研究方針に関するご指摘をいただくなど大変お世話になりました。林瑠美子先生には、装置関連の技術からThergasの使い方まで幅広く教えて頂きました。秘書の鎌田美奈さん、川松敬子さん、石川香織さんには研究運営でご支援いただき、研究に専念することが出来ました。寺川史一さんには装置設計の基礎を教えていただき、また修士論文をよく参考にさせていただきました。澤井理さんには実験を快適に行う心構えを教えていただきました。主原愛さんには度々発表練習に付き合ってください、多くのご指摘をいただきました。諸先輩方・スタッフの方々に厚く御礼申し上げます。

大島・大友研究室の同輩、後輩にもお世話になりました。特に同輩が10人もいたことはとても心強く、充実した研究生生活を送ることができました。心から感謝します。

また最後になりますが、研究生生活を温かく見守り、支えてくれた両親に感謝を捧げたいと思います。

本修士論文は、ここに書いた方、書ききれなかった方皆様の支えがあって、形にすることができたと考えています。ありがとうございました。

2010年1月29日
(訂正版提出 2月26日)

秋月 信