

Prins 反応をモデル反応とした高温高压水中の複合反応の解析と制御

2017 年 3 月修了予定 環境システム学専攻 47-156672 単 昕

指導教員： 大島 義人 教授

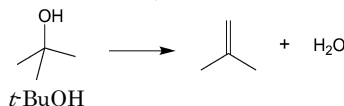
キーワード： 高温高压水，複合反応，反応速度論，反応制御

1. 緒言

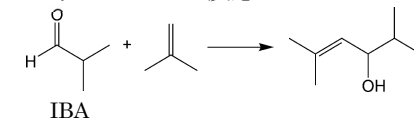
高温高压水は臨界点（374℃、22.1 MPa）を超えた状態の水と臨界点に近い状態の水のことを指す。この状態の水は温度と圧力によって、各物性が大きくに変化する。誘電率が小さくなることで、有機物が可溶になり、無機物が不可溶になる溶媒に変化する。一方、イオン積が増加することによって、プロトンの濃度が増加し^[1]、このことが固体触媒の反応活性を向上させるという報告がなされている。例えば、富田らの研究で、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた。プロピレンの水和反応はイオン積の変化が大きい臨界点近辺で反応速度が大きく変化し、これは触媒表面の酸量が、イオン積の増加に伴って増加したためと報告されている^[2]。また、高温高压水は有害な有機溶媒の代替としても注目されており、先に述べたような反応の特異性と相まって、新たな有機合成反応場として期待が持たれている。これまでの高温高压水中の有機反応に関する研究は、単一の反応を対象とする例は多く存在するものの、有機合成のように複数の反応から成るより複雑な反応系に関する研究例は限られている。一方、秋月らの研究で、高水密度の条件と低水密度の条件では、用いた TiO_2 触媒表面の酸点が変化することで、反応機構が変化し、生成物選択性が異なることが報告されている^[3]。水の物性変化は、触媒表面の酸点の種類だけでなく、反応物が水で競争吸着するといった表面への吸着挙動に影響を与える可能性や、反応自体に水が溶媒効果を与える可能性が考えられる。水の物性をコントロールすることによって、複合反応を制御することに期待が持たれる。

本研究ではモデル反応として図 1 に示す複合反応を取り上げた。このうち、Step 2 の Prins 反応については、ルイス酸あるいはブレンステッド酸触媒で促進される反応であり、酸性質が異なると反応機構も異なることが知られている^[4]。一方、Step 1 の脱水反応は高温高压水中の酸触媒反応で高速に進行するという報告がなされている^[5]。また、反応の進行と共にこれら以外の副反応による生成物が確認されているが^[6]、主反応と副反応の速度論的な関係はまだ明らかになっていない。

ステップ 1: 脱水反応



ステップ 2: Prins 反応



ステップ 3: 脱水反応

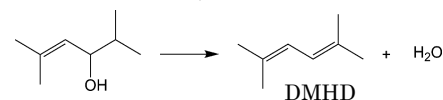


図 1 モデルとした複合反応の主反応のスキーム

2. 研究の目的

本研究では、高温高压水中で固体酸触媒によって促進される複合反応の制御を目的とした。Prins 反応と脱水反応から成る複合反応をモデルとして、高温高压水中と固体酸触媒を組み合わせる条件で、水の物性変化や、それに伴う触媒の酸性質の変化が反応に与える影響を解析し、水物性を介して複合反応を制御する基礎的な知見を獲得することを目指した。

3. 実験方法

イソブチルアルデヒド (IBA) と *tert*-ブタノール (*t*-BuOH) を原料として、流通式反応装置 (図 2) での実験を行った。反応条件は温度 300、355、400 °C、圧力 26~36 MPa、有機物 ($V_{\text{IBA}} : V_{t\text{-BuOH}} = 1 : 1$) と水の混合比は主に 1 : 3 にした。触媒としては、固体酸触媒である TiO_2 に担

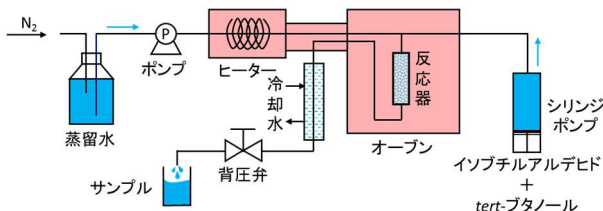


図 2 実験装置

持した NbO_x 触媒 ($\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$) を用いた。反応後の液体をサンプル瓶に回収し、回収した水の体積の 3 倍のテトラヒドロフランと混合した後の均一混合液を用いて、GC-FID にて反応基質と生成物の定性・定量を、GC-MS にて生成物の定性を行った。固体触媒を用いた実験の反応時間の指標としては触媒重量と体積流量の比 W/F を用いた。また、用いた固体酸触媒の構造の安定性、表面積、炭素付着状況などについて分析・評価した。

4. 結果と考察

4.1 複合反応の反応経路

複合反応の反応経路を明らかにするため、生成物の定性・定量分析を行った。図 3 に主な生成物の収率を示す。原料の *tert*-ブタノール (*t*-BuOH)、イソブチルアルデヒド (IBA) と主な生成物である 2,5-ジメチル 2,4-ヘキサジエン (DMHD) の他、*t*-BuOH の脱水反応生成物のイソブテン (IBT) と組成が C_8H_{14} 、 C_8H_{16} 、 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ の副生成物が検出された。

生成物の生成経路についてより詳細に検討するため、*t*-BuOH のみの反応を行った。生成物として、脱水反応生成物のイソブテンの他、イソブテンの二量体 (IBT x2) と三量体 (IBT x3) が検出されて、複合反応中の副生成物 C_8H_{14} と $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ に対応していることが明らかになった。

一方、イソブチルアルデヒドのみの反応を行った所、イソ酪酸とイソブチルアルコールが主に生成し、イソブチルアルデヒド同士のカニッツァーロ反応が進行していることが確認された。また、イソブチルアルデヒドの転化率が小さく、カニッツァーロ反応の生成物以外の生成物はほぼ生成していないことが分かった。

また、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンを原料とした反応について検討した結果、 C_8H_{16} と $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ が検出され、単一原料のみの反応で検出されなかった副生成物はほぼ DMHD から生成していることが明らかになった。以上の結果に基づいて、図 4 に示す複合反応の反応経路を提案した。

4.2 反応速度論のシミュレーション

温度や圧力といった反応条件が図 4 に示す各反応速度に与える影響を定量的に検討するため、速度論的解析を行った。具体的には、反応速度式に基づいて、反応速度定数を変数として反応物濃度と W/F の関係式を数値積分によって導き、実験値にフィッティングを行うことで、反応速度定数を算出した。例として、400°C、29 MPa 条件の結果を図 5 に示す。

4.3 複合反応の圧力依存性

複合反応の圧力依存性について検討した。400°C に固

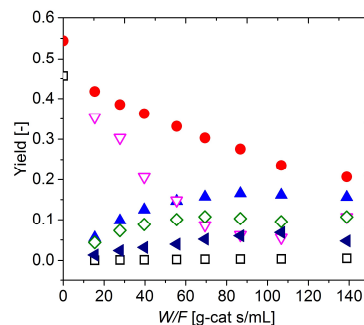


図 3 生成物収率の時間依存性 (355 °C、36 MPa)

□ : *t*-BuOH ; ● : IBA ; ▽ : IBT ;
▲ : DMHD ; ◇ : C_8H_{14} ; ◀ : C_8H_{16}

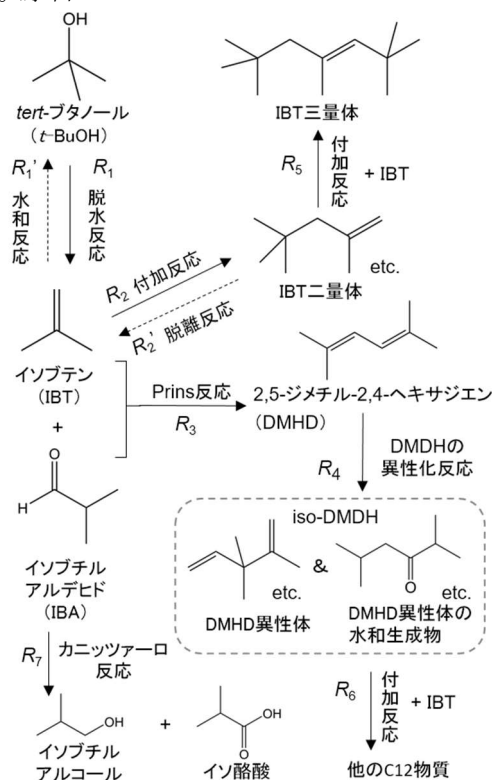


図 4 モデル反応の反応機構

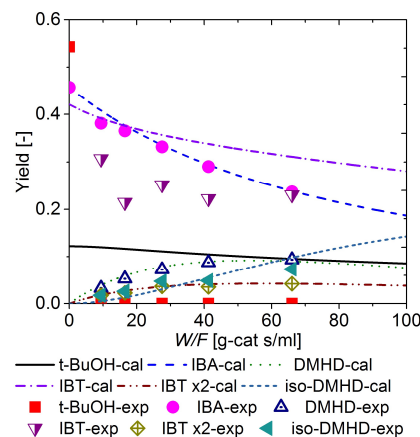


図 5 主要生成物のフィッティングの結果

定し、26 MPa~36 MPa の範囲内で圧力を変化させた場合の DMHD、iso-DMHD、IBT 二量体の収率の接触時間・圧力依存性を図 6 に示す。各物質は中間生成物のため、 W/F の増加によって頭打ちになり、そ

の後減少する傾向を示している。また、圧力依存性の傾向として、DMHD と IBT 二量体の収率の極大値は高压で高く、iso-DMHD の極大値は低压で高くなっており、これらの傾向を再現できていることが分かる。

求めた反応速度定数のうち、DMHD の生成に関わる各反応の反応速度定数の水密度依存性を図 7 に示す。まず、IBT 二量化反応 (R_2)、Prins 反応 (R_3)、DMHD 異性化反応 (R_4) の速度定数 k_2 、 k_3 、 k_4 が水密度の増加と共に減少するが、水密度が 350 kg/m³ 以上になると、逆に上昇する傾向を示した。一方、カニッツァーロ反応 (R_7) の反応速度定数 k_7 は水密度の増加によって、単調に減少した。DMHD の生成については、原料濃度が高く (k_2 、 k_7 が相対的に小さい)、DMHD の分解が遅い (k_4 が小さい) 条件が望ましいが、今回の条件ではこれら k の水密度依存性の結果として、高压で DMHD 収率が高くなったと考えられる。

これらの反応速度定数の変化は以下の機構で説明できると考えられる。まず、 k_2 、 k_3 、 k_4 が水密度と共に減少した後、増加することについては、低水密度の条件では、水密度の増加によって酸点に吸着した水分子が増えるため、反応速度が小さくなる一方、高水密度の条件では、水分子が解離しやすくなり、触媒表面のブレンステッド酸点が増え、反応速度が大きくなった可能性と考えられる。同様の現象は固体酸触媒である TiO₂ を用いた 1-オクテンの反応においても報告されている¹⁰⁾。一方、カニッツァーロ反応 (R_7) は塩基触媒反応であるため¹¹⁾、表面の塩基点が反応に寄与しやすい低水密度でより反応が進行したと考えられる。また、Prins 反応 (R_3) と DMHD 異性化反応 (R_4) はブレンステッド酸点とルイス酸点のいずれの酸点でも促進されるが、IBT 二量化反応 (R_2) はブレンステッド酸点によって主に促進される反応のため、ルイス酸が支配的な低压では反応があまり促進されなかったと考えられる。これらの結果は水密度に応じて、触媒表面の酸点の種類が変化することで、複数の反応の選択性を制御する可能性を示唆する結果である。

4.4 複合反応の温度依存性

続いて、温度依存性について検討を行った。各生成物の収率の温度依存性を図 8 に示す。DMHD と iso-DMHD の収率が低温になるほど高くなったのに対し、IBT の二量体の生成は高温になるほど有利になった。反応速度定数の温度依存性 (図 9) を見ると、DMHD 異性化反応 (R_4) については、温度と共に単調に上昇する一方、Prins 反応 (R_3) は温度の上昇によって上昇するが、高温になると増加が小さくなる傾向を示した。また、IBT 二量化反応 (R_2) は温度の上昇と共に単調に減少することが分かった。DMHD の生成について考え

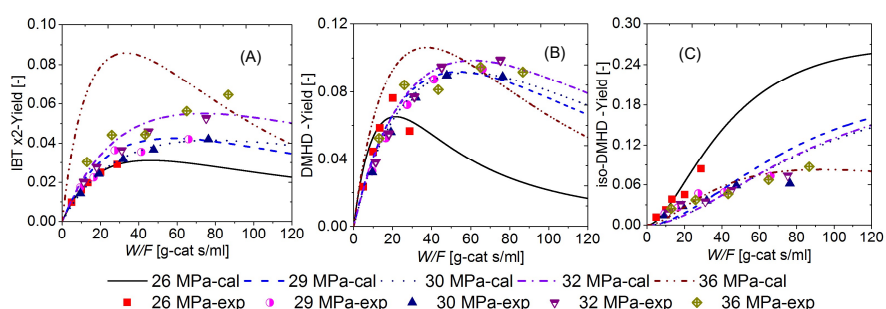


図 6 IBT 二量化反応 (A)、DMHD (B)、DMHD 異性化反応 (C) の収率の実験値 (exp) と計算値 (cal) の接触時間・圧力依存性

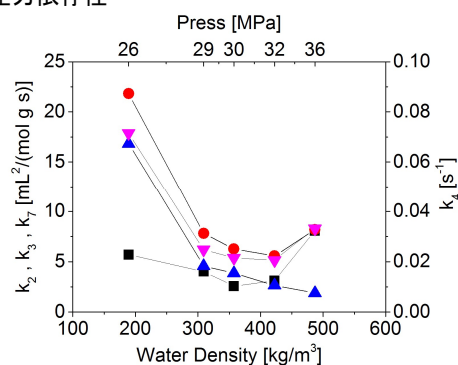


図 7 反応速度の水密度依存性
■ : IBT 二量化反応 (k_2)、
● : Prins 反応 (k_3)、
▼ : DMHD 異性化反応 (k_4)、
▲ : カニッツァーロ反応 (k_7)

ると、低温ほど IBT 二量化 (R_2) が遅いため原料が多く残り、また、DMHD 異性化反応 (R_4) の速度 (k_4) が小さいため、低温での収率が多くなることが示された。

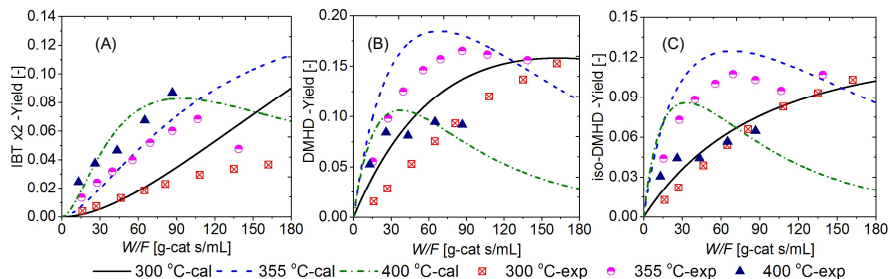


図8 IBT 二量化反応 (A)、DMHD (B)、DMHD 異性化反応 (C) の収率の実験値 (exp) と計算値 (cal) の接触時間・温度依存性

反応速度定数 k

の温度依存性について、圧力依存性と同様に酸点の種類の変化の理論で説明を試みた。同じ圧力の条件で、温度が上昇すると、水密度とイオン積が減少するため、高温条件では触媒表面にルイス酸点が比較的に多く存在すると考えられる。Prins 反応 (R_3) と DMHD 異性化反応 (R_4) はブレンステッドと酸とルイス酸の両方の酸点で進行するため、高温ほど反応が進行しやすくなると考えられる。ただし、Prins 反応 (R_3) は 400 °C であまり進行されておらず、ほかの要素も影響していると考えられる。IBT 二量化反応 (R_2) はブレンステッド酸で主に進行するため、温度の増加に伴うブレンステッド酸性の減少で抑制されたと考えられる。同様、塩基に促進されるカニッツァーロ反応 (R_7) は高温の低水密度条件で、触媒表面の塩基が多く働くため、促進効果が表れていると考えられる。このように温度の変化の影響についても、触媒酸点の種類の変化で説明できることが示唆された。

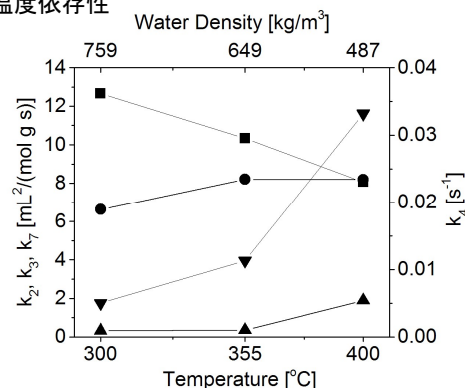


図9 反応速度定数の温度依存性

■ : IBT 二量化反応 (k_2)、
● : Prins 反応 (k_3)、
▼ : DMHD 異性化反応 (k_4)、
▲ : カニッツァーロ反応 (k_7)

5. 結言

本研究では、高温高压水中で固体酸触媒によって促進される複合反応の制御を目的とし、*tert*-ブタノールとイソブチルアルデヒドを原料とする Prins 反応をモデル反応とした検討を行った。温度と圧力の条件を変化し、複合反応の実験を行った。反応後の各物質の濃度を用いて、速度論的解析を行って、反応速度定数を算出し、各反応速度の圧力・温度依存性で検討した。その結果、生成物の選択性を決定する各反応の速度は、温度と圧力に応じて変化し、その傾向は触媒表面の酸点の種類が主に低水密度でルイス酸であり、高水密度ではブレンステッド酸点であること、また、反応に対して、種類が異なる酸点が示す促進効果が異なることで説明できることを示した。

このように、本研究で明らかにした各反応の条件依存性は、複合反応を構成する個々の過程に対する水物性や触媒の酸性質の影響を定量的に明らかにするものであり、水物性を介して複合反応を制御する上での重要な基礎的知見となる。今後、触媒表面の吸着、水の溶媒効果といった反応に影響し得る現象も併せて明らかにすることで、高い反応の制御性を有する反応場の構築が可能になると期待される。

参考文献 : [1] Y. Ikushima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1908-1918 [2] K. Tomita *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 2345-2348 [3] M. Akizuki *et al.*, *J. of Supercritical Fluids*, 2011, **56**, 14-20 [4] B.B. Snider, *Comprehensive Organic Synthesis II*, 1991, **Volume 2**, 527-561 [5] T. Sato *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 3064-3070 [6] H. Wang *et al.*, *Catalysis Today*, 2004, **93-95**, 425-431 [7] C. G. Swain *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 1979, 3576-3583