

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 28 年度

修士論文

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 2 月 23 日提出

指導教員 大島 義人 教授

単 昕

47-156672

# 目 次

第1章 緒言 .....	1
1.1 高温高压水の特徴 .....	1
1.2 高温高压水中の有機合成 .....	3
1.2.1 無触媒条件の有機合成 .....	3
1.2.2 有機合成反応に対する触媒の効果 .....	3
1.3 NbO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> 触媒 .....	6
1.4 Pirns 反応 .....	7
1.5 研究目的と方針 .....	10
第2章 実験方法 .....	11
2.1 試薬 .....	11
2.2 反応装置 .....	11
2.3 実験方法 .....	15
2.4 触媒の調製法 .....	16
2.5 分析方法 .....	17
2.5.1 ガスクロマトグラフィー-水素炎イオン化検出法 (GC-FID) .....	17
2.5.2 ガスクロマトグラフィー-質量分析法 (GC-MS) .....	19
2.5.3 相対炭素感度法 .....	19
2.5.4 示差熱・熱重量測定法 (TG-DTA) .....	20
2.5.5 窒素吸着法 (BET) .....	20
2.5.6 X線回折 (XRD) .....	20
2.5.7 X線光電子分光 (XPS) .....	21
2.6 用語の定義 .....	23
第3章 高温高压水中の単一原料の反応 .....	25
3.1 高温高压水中の <i>tert</i> -ブタノールの反応 .....	25
3.1.1 結果と考察 .....	25
3.1.2 反応速度論の解析 .....	26
3.1.3 数値計算の積分法 .....	27
3.1.4 反応速度論の検討 .....	27
3.2 高温高压水中のイソブチルアルデヒドの反応 .....	33
3.2.1 結果と考察 .....	33

3.2.2	反応機構の検討 .....	33
第4章	高温高压水中の複合反応.....	36
4.1	複合反応中の生成物 .....	36
4.1.1	主反応と副反応 .....	37
4.2	圧力依存性の検討 .....	42
4.2.1	反応速度論の解析.....	42
4.2.2	結果と検討.....	44
4.2.3	触媒表面酸点の種類の影響 .....	45
4.3	温度依存性の検討 .....	61
4.3.1	反応速度論の解析.....	61
4.3.2	結果と検討.....	61
4.3.3	触媒効果による影響 .....	62
4.4	表面吸着・解離の影響 .....	74
4.4	触媒の安定性.....	76
第5章	結言 .....	81
5.1	結果とまとめ.....	81
5.2	今後の展望 .....	82
参考文献	.....	83
謝辞	.....	85

# 第 1 章 緒言

## 1.1 高温高压水の特徴

自然界の中に、物質は主に固体、液体、気体の三種類の状態が存在する。固体の凝集力は拡散力より遥かに高く、液体の凝集力は拡散力より高いが、固体ほどではない。一方、気体の凝集力は拡散力より低い。臨界点はこの凝集力と拡散力がほぼ等しくなる点のことである。臨界点以上では、物質は超臨界状態として存在し、これは、気体と液体の中の状態であり、気体と液体両方の性質を持つことになる。

本研究に溶媒として用いたのは地球に多く存在している「水」である。水の臨界点は  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $22.1\text{ MPa}$  である。この臨界点より高い条件の水は超臨界水と呼ばれ一方、臨界点より低い、常温常圧より高い条件の水は亜臨界水と呼ばれ、本研究では合わせて「高温高压水」という。

超臨界水は常温常圧の水と違って、低い比誘電率を持つ (図 1.1 [1])。常温常圧の水は約 80 あるが、超臨界水の比誘電率は 6 以下になり、一般的な有機溶媒と同じぐらいである。そのため、超臨界水では有機物を溶解することができる。また、臨界点に近づいていくと、水のイオン積も大きく変化し、温度の上昇によって、単調に減少する (図 1.2 [2])。

以上のような性質を持っている高温高压水は様々な研究に利用されている。

超臨界状態の水が持つ物性・化学性質を利用して、廃棄物の無害化処理技術が開発されている。特に酸素の共存下では、酸化性能が更に高くなり、二酸化炭素と水など環境負荷が小さい物質まで分解することができるため、環境に優しい処理法として注目されている。実用例として、東京大学柏の葉キャンパスの環境安全センター柏支所にある超臨界水酸化反応器は世界初の実験系廃液処理施設である [3]。

また、高温高压水が  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上の条件で低い誘電率を持つ、無機物の溶解度が低下する条件で、金属酸化物微粒子の核が生成しやすくなり、金属酸化物微粒子の合成反応に使われている。

その他、高温高压水は有機合成反応にも多く使われている。詳細は 1.2 節に記述する。



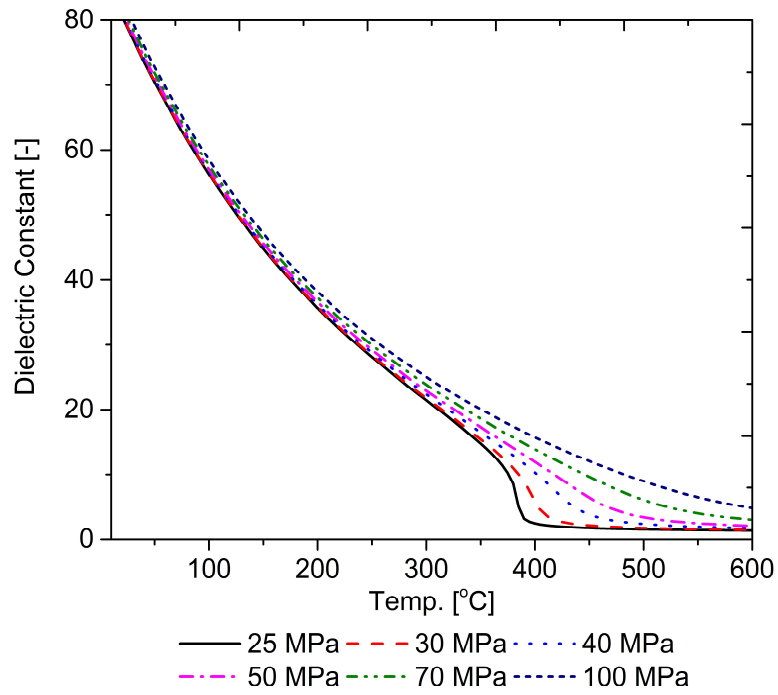


図 1.1 水の比誘電率の温度・圧力依存性

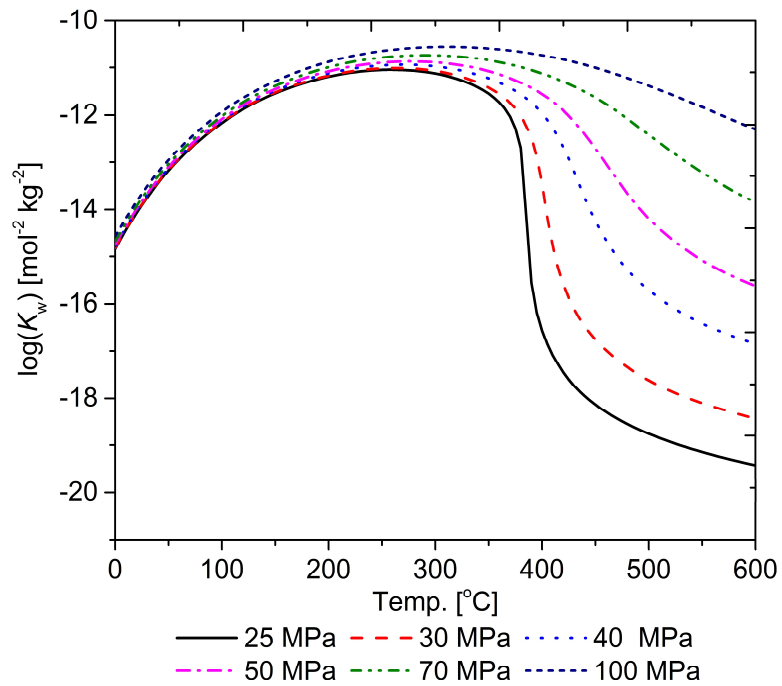


図 1.2 水のイオン積の温度・圧力依存性

## 1.2 高温高压水中の有機合成

前節に述べたように、高温高压水は低い比誘電率を持って、有機物の溶媒として利用できる。更に、約 300 °C での亜臨界条件では、高いイオン積を持っているため、酸・塩基触媒の効果を発揮する良好な環境を作れる。酸・塩基触媒を利用した研究例が多く報告されている。

高温高压水中の反応であり、水が多く存在しているため、水和反応 [4] と脱水反応 [5-7] の報告例が多い。炭素結合をつくるためのフリーデル・クラフツ反応 [8]、ディールス・アルダー反応 [9,10] などの反応も注目されている。また、転移反応も注目されており、ベックマン転位 [11]、ベンジル酸転位 [12] などの反応に対して検討が行われている。

### 1.2.1 無触媒条件の有機合成

水中の有機合成反応は多く研究されているが、最初に検討されたのは、高温高压水自体の効果によって有機反応を促進する研究である [13,14]。単純な反応を用い、高温高压水中の有機合成の基礎的な知見が得られている。

生島ら [11] の研究では、ピナコール転位反応を用いて、高温高压水の効果と影響機構を解析した。ピナコール転位反応の反応速度定数の圧力依存性と水素結合の圧力依存性の関係は図 1.3 に示す。水素結合の量が増えることによって、ピナコール転位反応の反応速度定数が下がる、また、水素結合の量が減少すると、反応速度定数が上がる傾向を示す。この挙動は高温高压水中のプロトンの濃度に関わっていると考察されている。すなわち、水素結合が壊れて、水二量体と単体の数が増加し、更に水分子の単体がプロントまで分裂し、プロントの濃度を上昇させるという機構が提案されている。このような過程によって、高温高压水は溶媒だけでなく、「酸触媒」として働くことができる。

### 1.2.2 有機合成反応に対する触媒の効果

高温高压水中でも、触媒を使用することによって、反応が無触媒の条件より進行しやすくなる。既往研究では、薄い  $\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液をブレンステッド酸触媒として用い、反応が大きく促進されることが報告されている [15]。また、 $\text{CO}_2$  を水に溶解し、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  の電離によって生じる  $\text{H}^+$  を増大させることによって、反応の効果を促進させることを目的とした研究が報告されている [16]。

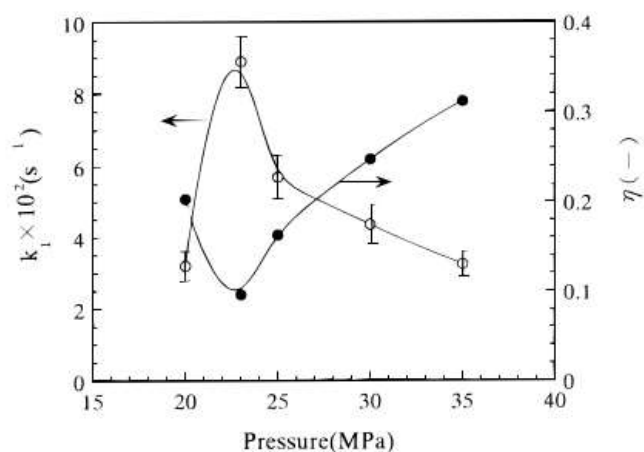
これら均一系の触媒は使用量が多い、また分離しにくいという欠点がある。一方、固体触媒は固定床式反応装置に用い、分離する必要がない利点があり、反応管の腐食も抑えること

ができる。

固体酸触媒の表面状態、反応機構など反応に影響を与える要素について、主に高温高压水の物性によって影響される。富田ら [17]は  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  固体触媒を用いて、アレニウスプロットでは説明できない反応速度定数の変化に対して、イオン積の影響を考慮し、擬 1 次反応速度定数がイオン積の 0.4 乗と比例することを報告した。更に、触媒表面のプロトン濃度はイオン積の 0.45 乗の関係を持つことが明らかにした。

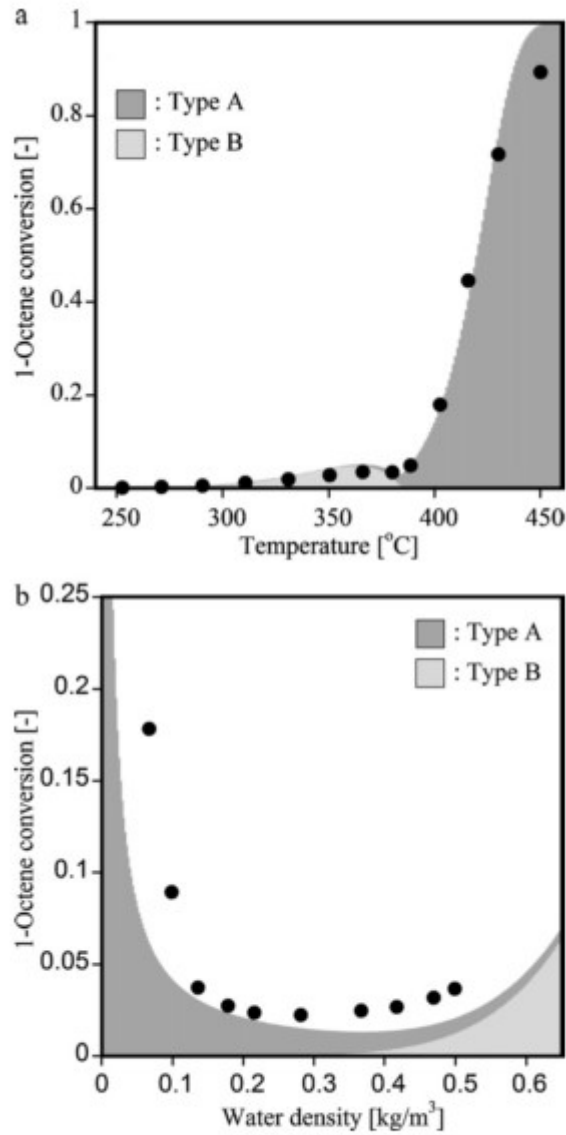
一方、秋月ら [18]は  $\text{TiO}_2$  触媒の表面の酸点の種類は水密度の増大によって、反応機構 A (ルイス酸の効果が強い) から反応機構 B (ブレンステッド酸点の効果が強い) に変化することを検証した (図 1.4)。しかし、 $\text{TiO}_2$  触媒より強い酸性を持つ  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  では同じ機構が表れないことも報告されており、更なる検討が必要と見られる。

このように高温高压水中の物性が水の固体酸触媒の効果に大きく影響することから、反応をコントロールする可能性が期待される。



**Figure 6.** Relationship between the extent of hydrogen bonding,  $\eta$  (filled symbols), and the first-order-rate constant,  $k_1$  (open symbols), for the pinacol rearrangement as a function of pressure at a fixed temperature of 673 K.

図 1.3 ピナコール転位の反応速度定数の圧力依存性と水素結合の関係



**Fig. 11.** Contribution of each reaction types on 1-octene conversion. (a) temperature dependence at 25 MPa and  $W/F = 8.0 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$ , (b) water density dependence at 390 °C and  $W/F = 2.4 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$ ; (●) experimental data, (gray area) calculated data of type A, (stripe area) calculated data of type B.

図 1.4 触媒表面反応機構の温度依存性と水密度依存性

### 1.3 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒

NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒は酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を担体として、ニオブ酸化物 (NbO<sub>x</sub>) を担持した固体酸触媒である。

R. Ladera ら [19]の研究によって、NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の表面にルイス酸点とブレンステッド酸が同時に存在していることが報告されている。ニオブ酸化物の存在はルイス酸点の酸性を増強し、また、Nb が存在していると、ブレンステッド酸点が現れることが報告されている。また、図 1.5 の構造は NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の表面に常に存在しており、一方 Nb の比例が増加すると図 1.6 の構造が増加し、酸点の強さも増えることが知られている。

ニオブ酸化物が二種類の酸点を持っている原因はニオブ原子の価数にある [20]。ニオブ酸化物には NbO<sub>6</sub>、NbO<sub>7</sub>、NbO<sub>8</sub> の構造を持っており、高度的に歪んでいる NbO<sub>6</sub> 構造に存在する Nb=O の結合によってルイス酸点を生じる、また、NbO<sub>7</sub>、NbO<sub>8</sub> と歪みが少ない NbO<sub>6</sub> では Nb-O の結合によってブレンステッド酸点が現れる。

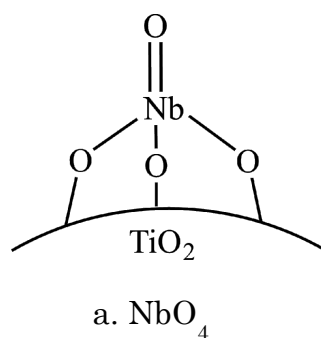


図 1.5 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の表面に常に存在している表面構造

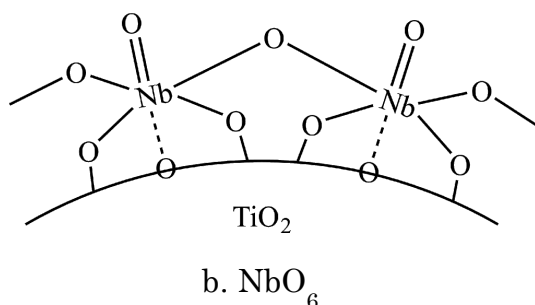


図 1.6 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の酸点の強さを増強する表面構造

## 1.4 Prins 反応

Prins 反応はエン反応の一種類であり、C-C 結合をつくる重要な反応の一つである。Prins 反応は主にブレンステッド酸によって促進される反応であるが、ルイス酸にも促進効果があると報告されている [21,22]。Prins 反応は主に分子間の反応と分子内の反応に分けられる。

分子間の反応例として、王ら [23]はゼオライト (H-beta、HZSM-5)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  など酸性が異なる触媒を用いて、イソブチルアルデヒドと *tert*-ブタノールを反応の原料として、高温状態で Prins 反応を試した。結果、160 °Cでの条件で、8 h を掛けて 57.8%の目標物質を得られている。同時に、様々な種類の副生成物が検出された。また、スチレンとホルムアルデヒドを原料とする 1,3-ジオキサンの合成も報告され [24]、[TMPSA][ $\text{HSO}_4$ ]という強いブレンステッド酸性がある均一系触媒を用いて、80%以上の収率が得られている。

一方、分子内の反応については、均一系のブレンステッド酸性が強いトリフルオロ酢酸を用いた反応が報告されている [25]。

Prins 反応がブレンステッド酸点とルイス酸に促進されるため、触媒表面酸点の種類の変化が与える影響が他の反応と比較しやすいと考えられる。イソブチルアルデヒドと *tert*-ブタノールを原料とする Prins 反応のブレンステッド酸点での反応機構とルイス酸点での反応機構は図 1.7 と図 1.8 に示す。

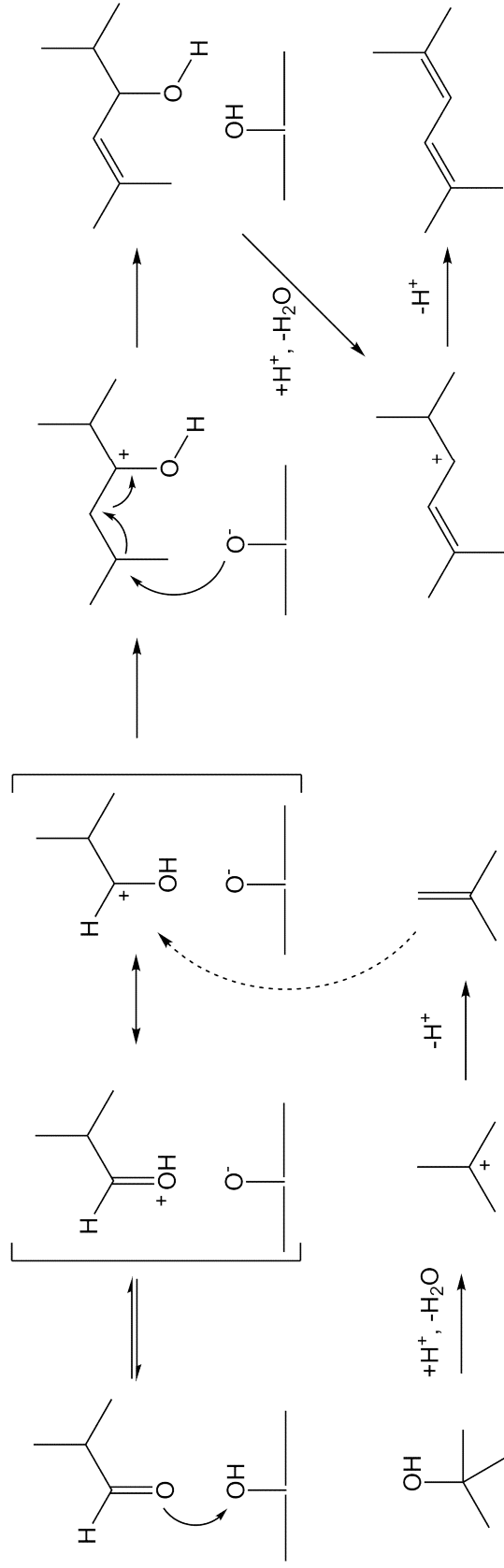


图 1.7 ブレンステッド酸点によって促進される場合の Prins 反応の反応機構

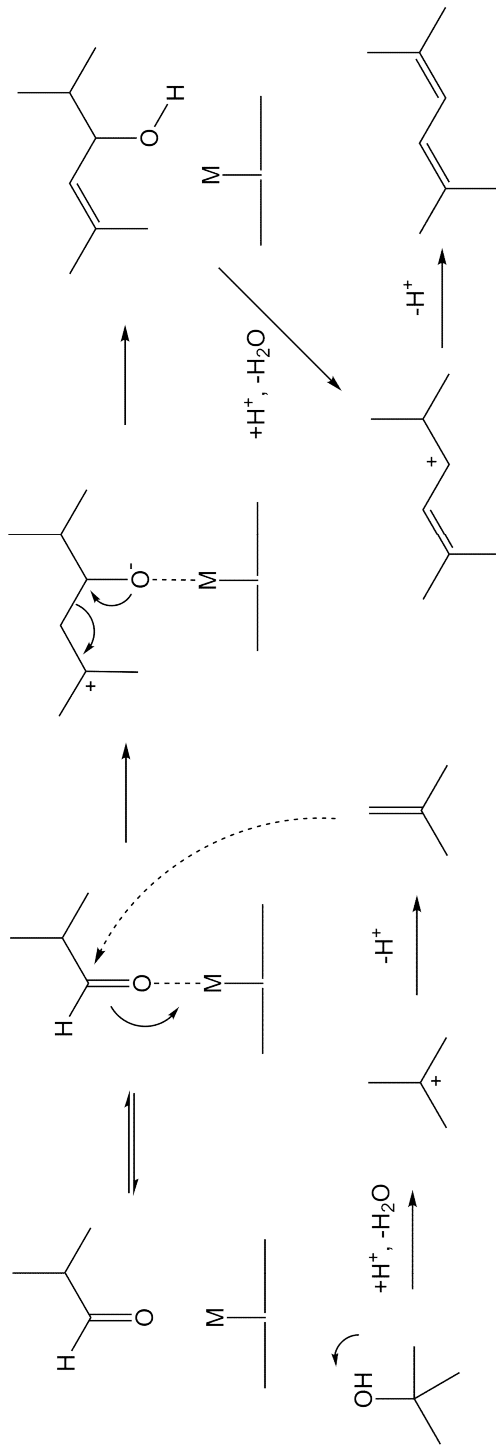


図 1.8 ルイス酸点によって促進される場合の Prins 反応の反応機構



## 1.5 研究目的と方針

高温高压水中で、触媒によって促進される有機合成反応の研究について、主に単一な反応を用いて、触媒効果や、反応速度論などの解析が行われている。一方、複合反応を用いて、検討を行った研究例が少なく、複合反応に対する制御の基礎的な知見がまだ乏しい。また、1.2.2 に述べた秋月らの研究 [18]によって、触媒表面の酸点の種類は水の物性によって変化することが、反応条件を変えることによって、反応を制御する可能性が示されている。そのため、複合反応中の様々な反応に対して、触媒表面の酸点の種類が変化することによって、望ましくない反応の反応速度を小さくし、望ましい反応の反応速度を大きくするという複合反応のコントロールが実現する可能性があると考えられる。

本研究の実験では、ルイス酸とブレンステッド酸のいずれによっても促進される Prins 反応をモデル反応として、ルイス酸点とブレンステッド酸点を持っている  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を用いて、高温高压水での反応条件を変えることによって、複合反応中の各反応に対する影響を明らかにした。

本研究は以下に示した二部分に分けて検討を行った。

第一部分：単一物質を原料とした高温高压水中の反応と反応経路の解析。

第二部分：高温高压水中の複合反応の反応経路を解析することと各反応の速度定数をシミュレーションすることによって、各反応の挙動に影響する要素の検討。

本論文では、第一部分は第 3 章で、第二部分は第 4 章で述べる。

## 第 2 章 実験方法

### 2.1 試薬

本研究で、触媒の調製、反応、分析などに使用する試薬の情報は以下に示す。

- ・ 蒸留水

蒸留水製造装置 “アクエリアス®” (型式 : RFD240HA, アドバンテック東洋株式会社) で精製した蒸留水を使用した。

- ・ 反应用試薬

イソブチルアルデヒド 和光純薬工業製 純度>97.0%

*tert*-ブチルアルコール 和光純薬工業製 純度>99.0%

2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン 東京化成工業製 純度>96.0%

- ・ 溶媒用試薬

テトラヒドロフラン 和光純薬工業製 純度>99.5%

- ・ 分析用試薬

イソブテン (プッシュ缶タイプ混合ガス) ジーエルサイエンス株式会社製  
濃度=8.00% (バランスガス : 窒素)

- ・ 触媒調製用試薬

シュウ酸アンモニウムニオブウム シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製  
純度>99.99%

酸化チタン, アナターゼ型 (ルチル型含有) 和光純薬工業製 純度>99.9%

### 2.2 反応装置

本研究の実験では、固定床流通式反応装置を使用しでモデル反応を進行した。固定床流通式反応装置は主に送液部、加熱部、反応部、冷却部と回収部、5つの部分に構成されている。反応装置の概念図は図 2.1 に示す。

流路の中に出口と反応管以外は、全部外径 1/16 inch, 肉厚 0.5 mm サイズの管と継ぎ手 (Swagelok 製) で連結する。

- ・ 送液部

送液部は蒸留水送液部と原料送液部で構成されている。

蒸留水送液部はポンプ (PU-2080 Plus 型インテリジェントポンプ, 日本分光株式会社製) を通じて、蒸留水を流路に送る構造である。

原料送液部はシリンジポンプ (Model 260D Syringe Pump, Teledyne Isco 社製) を通じて、原料を反応管に送る。

#### ・加熱部

加熱部は予熱部 (小型電気炉ハイセラキルン, SH-OMT, 日陶科学株式会社製)、加熱部① (セラミック電气管状炉, ARF-30KC, アサヒ理化製作所製)、加熱部② (M型フレキヒーター, IM-2-200, 坂口電熱製) の三段加熱構造で構成されている。各部品の連結部に断熱材を使って、水温を維持する。温度を調整しやすくなるために、各設備の中の実際の温度が熱電対で監視する。

蒸留水は温度が最も高い予熱部を通じて、一時的に高温状態になる。そして、加熱部①によって、流体の放熱を抑制し、水温を安定させる。加熱部②は加熱部と反応部の連結部に位置し、水温の微調整を行う。また、蒸留水と原料が混合した後、流体全体の温度が下がるため、加熱部によって加熱した水の温度は実際の反応温度より高く設定している。

#### ・反応部

反応部はオープン (GC-353B, GL-Science 製) と反応管で構成されている。

実験中、オープンの中の温度は所定した反応温度の $\pm 0.5$  °Cになるように設定する。

反応管 (SUS316, 外径 1/4 inch, 肉厚 1.24 mm または 1.65 mm) は粒状の触媒を充填して、フィルター (SUS316, 孔径 10  $\mu\text{m}$ , Valco 社製) を両端に置くことで作成した。

反応管の前に T 字継ぎ手を設置して、熱電対と繋いで、混合後の温度を測る。この温度を実際の反応温度とした。

#### ・冷却部

冷却部は流路の外部で冷却水を流して冷却させる構造である。反応を直ぐに停止させるために、冷却水の流向と流体の流向を一致させ、最大の温度差の条件をつくることとした。

冷却部後に背圧弁 (全自動圧力調製弁, SCF-Bpg 型, 日本分光株式会社製) を配置して、流路全体の圧力を調製する。

#### ・回収部

本実験のモデル反応では気体が生成する。気体の定量・回収と液体の回収を両立するために、出口で気体液体分離装置を繋いだ。気体液体分離装置の構造を図 2.2 に示す。

気体液体分離装置の石鹼膜流量計を用いて生成したガス流量を測る。サンプル液回収部は外径 1/16 inch 管から外径 1/8 inch 管に変換するユニオンを連結して、出口での流速を遅

くすることによって、液体を飛散せずに回収できる。

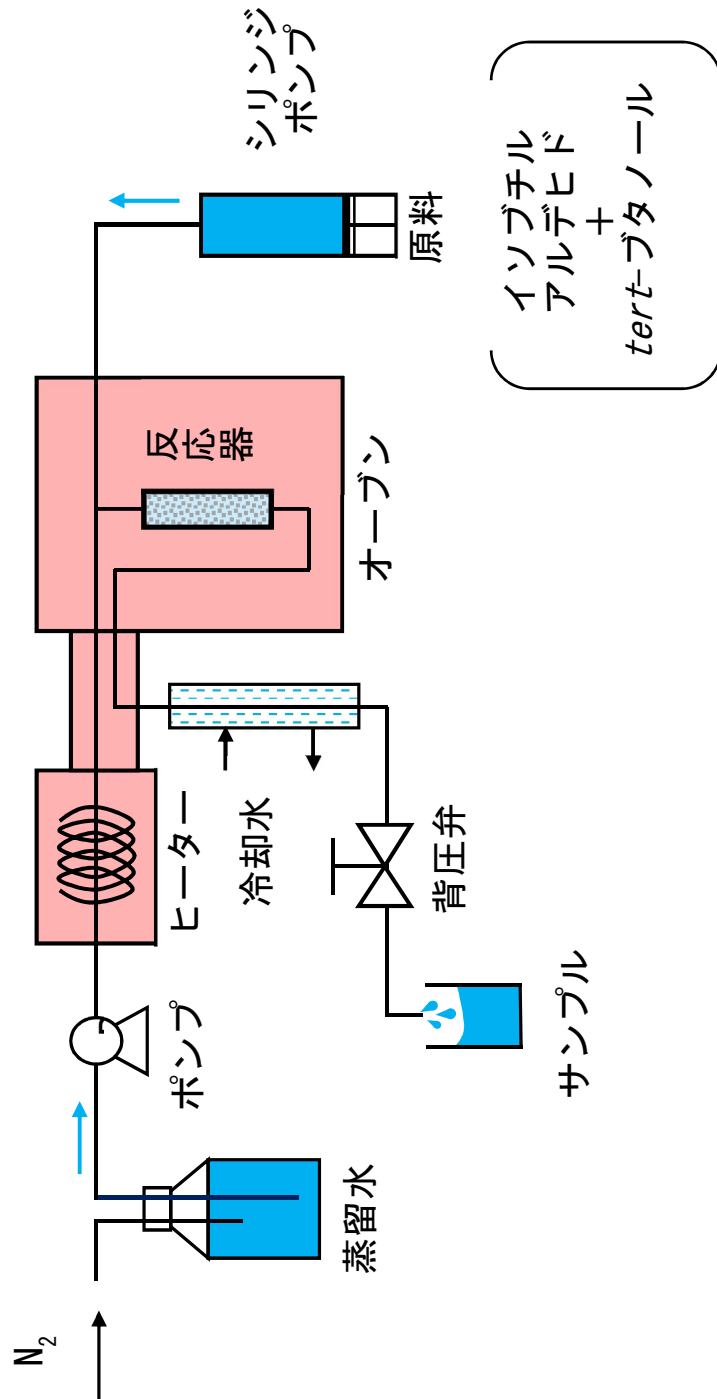
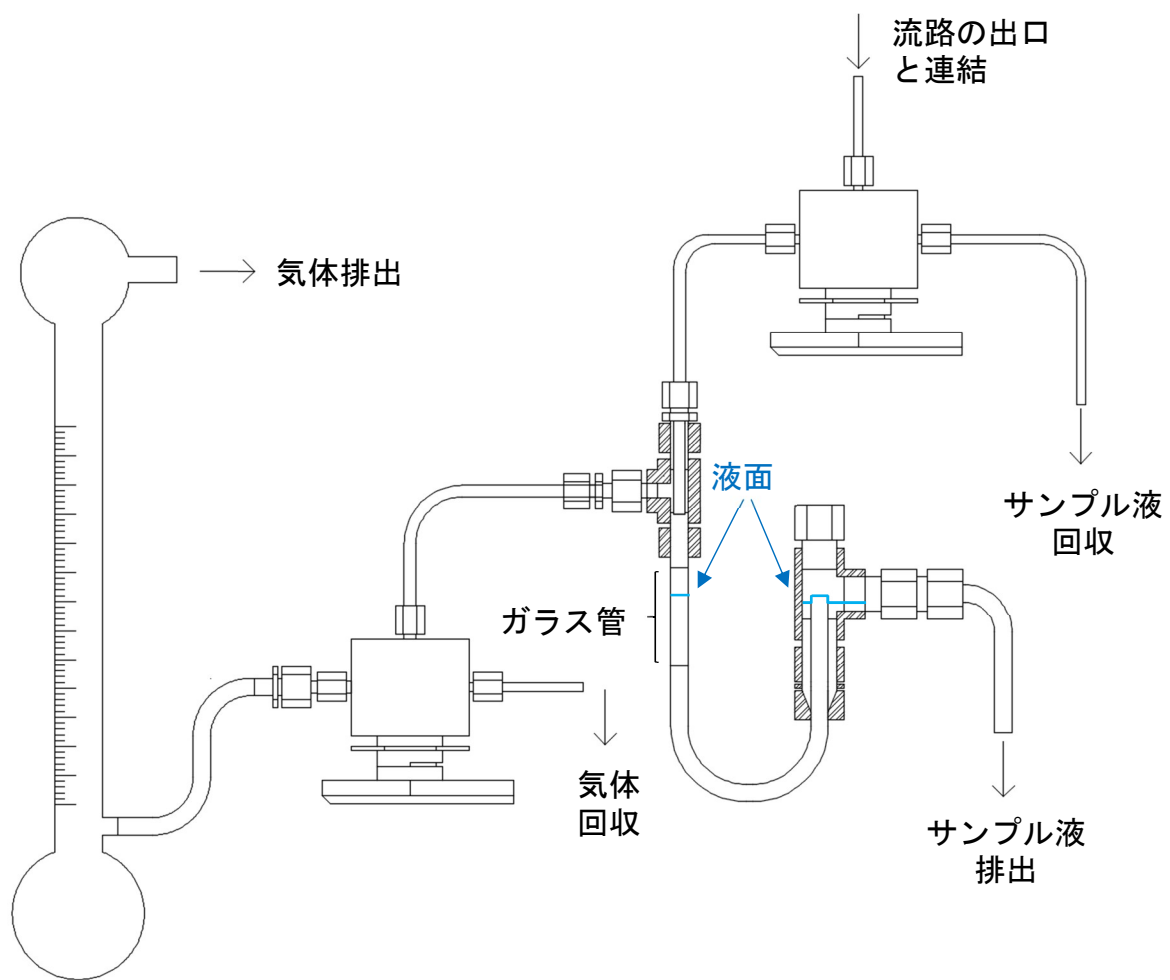


図 2.1 固定床流通式反応装置の概念図



石鹼膜流量計

図 2.2 気体液体分離装置の構造図

## 2.3 実験方法

本研究の実験は主に 2.2 節に述べた流通式反応装置を用いて行う。

常温状態の *tert*-ブタノールは固体状態であるため、50 °Cまで水浴加熱し、液体に戻った後、直ぐにイソブチルアルデヒドと同じ体積比で混合して、反応用の原料を作製した。

実験方法の詳細は以下に記述する。

### ・流通式反応装置の実験手順

- ① 蒸留水を瓶の中に入れて、窒素で約 30 min バブリングする。バブリングが終わった後、蓋を閉じて、瓶内の気圧が大気圧より高い状態を維持する。
- ② 調製した原料を用いて、シリンジポンプを共洗いする。完了後、原料を全部シリンジポンプに充填する。
- ③ 作製した反応管をオープンの中の流路と連結する。蒸留水を流しながら、背圧弁で反応条件での最高の圧力を掛けて、流路全体の密閉性をチェックする。水が漏れている場合は、漏れる原因を探して、修理する。漏れていない場合は次の手順へ進む。
- ④ 3つの加熱装置とオープンを右からの順番で起動する。同時に、水ポンプとシリンジポンプを実験条件通りに設定し、初期温度の安定を待つ。
- ⑤ 初期温度が安定した後、加熱部①、②の設定を実験条件所定の温度になるまで調整する。温度が安定後、反応物が流路の出口まで流れるように、全体流速によって 10~20 min を待つ。
- ⑥ 気体液体分離装置（図 2.2）を用いて、生成した気体の定量、気体と液体の回収操作を行う。生成したガスはガスバックに回収し、定量分析を行う。また、気体が生成した影響で、反応液が均一に流れ出していないため、少なくとも 3 min の回収時間でサンプル液を回収する。
- ⑦ 所定流量を設定して、⑤と⑥の操作を繰り返してサンプルを回収する。
- ⑧ 実験が完了後、加熱装置とオープンを全部停止し、流路中の温度を 100 °C以下になるまで冷やす。その後、背圧弁で圧力を 0 MPa まで下げ、水ポンプとシリンジポンプを停止する。
- ⑨ 反応管を流路から外す。（実験終了）

本研究の一部の検証実験はバッチ式反応装置で行った。実験手順は以下に記述する。

### ・バッチ式反応装置の実験手順

- ① 瓶内の蒸留水を窒素で約 30 min バブリングする。
- ② 外径 3/8 inch、肉厚 1.65 mm の SUS316 製反応管の中に反応管体積と同等の水の重量の 10%の触媒を充填する。
- ③ 窒素ガスが充満したグローブボックスの中で、反応条件に対応した体積の蒸留水と所定の原料をいれて、キャップユニオンを付ける。
- ④ サンドバスに投入する。約 3 min 経過すると、反応管内の反応液が所定温度に達する。そのため、投入後 3 min から反応時間をカウントする。2 min 反応する。
- ⑤ 反応後、直ぐにサンドバスから取り出して、冷却水中の投入し、急速冷却する。
- ⑥ 反応管内の内容物をガラス製の遠心分離管に入れる。テトラヒドロフランを用いて、反応管を共洗いし、洗浄液を全部遠心分離管に移す。
- ⑦ 遠心分離管を遠心分離装置に入れて、4,000 rpm の回転速度で 5 min 回転する。
- ⑧ サンプル液をサンプル瓶に移して、触媒は蒸留水を使って濾過洗浄する。乾燥機に触媒を乾燥した後、別のサンプル瓶に保管する。(実験終了)

## 2.4 触媒の調製法

本研究では酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) にニオブ酸化物 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) を担持した触媒 ( $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ ) を使用している。触媒は  $\text{TiO}_2 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:9$  の重量比で調製した。触媒は既往研究で用いられている調製法に従って含浸法にて作製した [26]。調製法の手順は以下に示す。

- ① ビーカーに蒸留水と攪拌子をいれて、80 °C の条件で加熱しながら攪拌する。
- ② シュウ酸アンモニウムニオブウムを電子天平で秤量し、ビーカーに加える。
- ③ 溶液が透明になることが全部溶解した証拠である。その時、重量比に対応する重さの酸化チタンを加えて含浸する。
- ④ 4 h 後、溶液を蒸発皿に移して、乳棒で攪拌しながら、流動性がなくなるまで水を蒸発させる。
- ⑤ 蒸発皿を真空乾燥機に入れて、3 h 乾燥させる。
- ⑥ 乳鉢で混合物を細かく砕く。
- ⑦ 粉末を坩堝に移して、マッフル炉で 600 °C まで 5 °C/min で昇温して、6 h に焼成する。

焼成した粉末状の触媒中のシュウ酸アンモニウムニオブウムが高温によって、全部ニオブ酸化物に転化し、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を調製できた。しかし、粒径が小さい粉末状の触媒を直

接に通気式反応装置に使うと、フィルターが詰まる、あるいは流体と共に流れ出す恐れがあるため、成形する必要がある。成形の手順は以下に示す。

- ① 薬包紙の上に内径 40 mm のアルミリングを置き、粉末触媒を入れる。更に触媒の上に薬包紙を載せる。
- ② ①をアルミリング粉末成形器に入れて、64 MPa の圧力で、10 min 間成形する。
- ③ アルミリングから触媒を坩堝に移して、600 °C、5 °C/min の条件で、マッフル炉で 6 h 焼結する。
- ④ 乳鉢の上で、スパチュラを用いて粒状に粉砕する。粉砕後の粒を開口径が 300 μm、500 μm、710 μm の 3 段分級 SUS 製篩で分級する。最上段に触媒が残らない時までこの操作を繰り返す。
- ⑤ 二段目と三段目の篩中の触媒を蒸留水で洗浄して、表面の付着した粉末を取り除く。
- ⑥ 真空乾燥器で 1 h 乾燥した後、600 °C、5 °C/min の条件で、マッフル炉で 3 h 焼結する。

以上の手順によって、粒径は 300~500 μm、500~710 μm の NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を作製できた。300 μm より小さい、710 μm より大きい粒径の触媒を保存し、次回の触媒の成形に再利用する。

## 2.5 分析方法

本研究では、ガスクロマトグラフィー-水素炎イオン化検出法 (GC-FID, Gas Chromatography-Flame Ionization Detection)、ガスクロマトグラフィー-質量分析法 (GC-MS, Gas Chromatography - Mass spectrometry) を使用して、サンプルの分析を行った。

また、示差熱・熱重量測定法 (TG-DTA)、窒素吸着法 (BET)、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、触媒に対して分析を行った。

### 2.5.1 ガスクロマトグラフィー-水素炎イオン化検出法 (GC-FID)

本実験で、回収したサンプルには水に溶解できない有機物が存在しているため、回収した水の体積の 3 倍のテトラヒドロフラン (THF) で希釈して、GC-FID 定量分析のサンプルとして使った。また、ガスバックに回収した気体はもう一台の GC-FID で分析した。

・装置詳細 (液体分析)



型式：GC-2014s（島津製作所製）

制御システム：GCSolution

・分析条件（液体分析）

カラム：TC-1701（ジーエルサイエンス製）、内径 0.25 mm、全長 30 m、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$

キャリアガス及び入口圧：He、94.7 kPa

メイクアップガス及び入口圧：N<sub>2</sub>、75 kPa

Air 入口圧：45 kPa

H<sub>2</sub> 入口圧：55 kPa

全流量：82.5 mL/min

カラム流量：1.30 mL/min

線速度：29.8 cm/sec

パージ流量：3.0 mL/min

スプリット比：60.0

気化室温度：250.0  $^{\circ}\text{C}$

カラム温度：250.0  $^{\circ}\text{C}$

検出器温度：250.0  $^{\circ}\text{C}$

オープン温度プログラム：30  $^{\circ}\text{C}$ 、3 min 保持；7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  に昇温、2 min 保持

サンプル注入量：1  $\mu\text{L}$

・装置詳細（気体分析）

型式：GC-14B（島津製作所製）

制御プログラム：CLASS-GC10

・分析条件（気体分析）

カラム：ProrapK Q（ウォーターズ製）、meth 80/100、表面積 500~600  $\text{m}^2/\text{g}$ 、かさ比重  
0.34 $\text{g}/\text{cm}^3$

キャリアガス及び入口圧：N<sub>2</sub>、300 kPa

Air 入口圧：50 kPa

H<sub>2</sub> 入口圧：65 kPa

気化室温度：150  $^{\circ}\text{C}$

カラム温度：150  $^{\circ}\text{C}$

検出器温度：150 °C

オープン温度プログラム：150 °C、12 min 保持

ガス注入量：0.2 mL

## 2.5.2 ガスクロマトグラフィー-質量分析法 (GC-MS)

GC-FID と同じサンプルについて、ガスクロマトグラフィー-質量分析法で定性分析を行った。GC-MS は東京大学柏の葉キャンパスの環境安全センター柏支所が所有する装置を使用している。GC-MS の分析では、GC-FID 同じカラムを使うことによって、各生成物のピークの位置が GC-FID の分析の結果と同じになる。故に、各ピークの定性分析が実現できる。

### ・装置詳細

型式：GC-MS-QP2010 (島津製作所製)

制御プログラム：GCSolution

### ・分析条件

(GC-FID の液体分析条件と同様)

m/z 比：28~400

## 2.5.3 相対炭素感度法

相対炭素感度法は GC-FID 分析で CH がある物質に感度があるため、FID の応答と炭素の量に比例することに基づいた定量分析法である。しかし、FID の応答は炭素だけに関わるのではなく、他の元素の存在にも影響される。既往研究によって、他の元素にも有効炭素への寄与があることを検証し、対応した応答を補正する ECN (effective carbon number) を用いる方法が提案されている [27] [28]。表 2.1 はその元素別の有効炭素数への寄与を表している。表 2.1 を基づいて、GC-MS で定性した生成物の相対炭素度を求められる。相対炭素感度を式 2.1 に代入することで、標準試料のモル濃度と相対炭素感度未知の物質のモル濃度が計算できる。

$$C_x = A_x \times \frac{C_m}{A_m} \times \frac{x}{m} \quad (2.1)$$

( $C_x$  : 未知物質のモル濃度 ;  $C_m$  : 標準試料のモル濃度 ;

$A_x$  : 未知物質の応答 (ピーク面積) ;  $A_m$  : 標準試料の応答 (ピーク面積) ;

$x$  : 未知物質の相対炭素感度 ;  $m$  : 標準試料の相対炭素感度)

#### 2.5.4 示差熱・熱重量測定法 (TG-DTA)

示差熱・熱重量測定法 (TG-DTA) により反応前後の触媒の炭素析出量変化を測定した。

- ・装置詳細

型式 : TG-DTA8121/HUM (株式会社リガク製)

- ・分析条件

雰囲気と流量 : Air、100 mL/min

温度プログラム : 室温~1000 °C、20 °C/min

サンプリング : 0.1 s

#### 2.5.5 窒素吸着法 (BET)

窒素吸着法 (BET) は粉体粒子の比表面積を測定する方法である。BET を用いて反応前後の触媒の比表面積の変化を測定した。

- ・装置詳細

型式 : NOVA 2200e (Quantachrome Instruments 製)

- ・分析条件

吸着ガス : N<sub>2</sub>

冷媒 : 液体窒素

分析ソフトウェア : NOVWin

#### 2.5.6 X線回折 (XRD)

X線回折 (XRD) は材料の結晶構造を測定する手法である。東京大学柏の葉キャンパスの物性研究所所有の装置にて行った。

- ・装置詳細

型式：SmartLab (リガク株式会社製)

- ・測定条件

角度：6° ~ 90°

速度：4° /min

- ・参考した PDF カード

TiO<sub>2</sub>, Anatase DB カード番号：01-084-1285

TiO<sub>2</sub>, Rutile DB カード番号：01-076-0318

## 2.5.7 X線光電子分光 (XPS)

X線光電子分光 (XPS) は材料の構成元素と電子状態を分析する機器である。XPS を用いて、反応前後の触媒の元素の電子価数変化を測定した。なお、東京大学工学研究科が所有する装置にて行った。

- ・装置詳細

型式：PHI 5000 VersaProbe (アルバック・ファイ株式会社製)

表 2.1 水素炎イオン化検出器における応答の同族列による相違

原子	種類	有効炭素数への寄与 (ECN)
C	脂肪族	1.0
C	芳香族	1.0
C	オレフィン	0.95
C	アセチレン	1.30
C	カルボニル	0.0
C	ニトリル	0.3
O	エーテル	-1.0
O	第一アルコール	-0.6
O	第二アルコール	-0.75
O	第三アルコール	-0.25
O	エステル	-0.25

## 2.6 用語の定義

以下には本論文で使用した用語の定義を記述する。

- 反応モル濃度 ( $C_{R,i}$ )

モル濃度は単位体積の均一混合液の中に存在している溶質のモル量である。本論文のシミュレーションを行う際に、反応時の濃度を表すために、単位体積の高温高压水中に存在している有機物のモル量を用いて定義する。

$$C_{R,i} = \frac{n_i}{V_N} \cdot \frac{\rho_S}{\rho_N}$$

( $n_i$  : 混合液中の  $i$  物質のモル量 ;  $V_N$  : 常温常圧状態混合液中の水体積 ;  
 $\rho_S$  : 高温高压水の密度 ;  $\rho_N$  : 常温常圧の水密度)

- 炭素収率 ( $Y_c$ )

炭素収率 ( $Y_{c-i}$ ) は反応後回収した物質  $i$  の炭素数のモル量と反応前全部の原料の炭素数のモル量の比である。本論文の実験で回収した有機物が水に不溶のため、テトラヒドロフランと混合後の混合液の単位体積に存在している有機物のモル量を用いて定義する。

$$Y_{c-i} = \frac{C_i \cdot N_i}{C_{A0} \cdot N_A + C_{B0} \cdot N_B}$$

( $C_i$  : 回収した物質  $i$  のモル濃度 ;  $C_{A0}$  : 原料 A の初期モル濃度 ;  
 $N_i$  : 物質  $i$  中の炭素数)

- 転化率 ( $X$ )

転化率 ( $X$ ) は反応前後の原料の消費量を示す。本論文では、反応前後の原料モル量変化と反応前のモル量の比として定義する。

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

( $C_{A0}$  : 原料 A の初期モル濃度 ;  $C_A$  : 反応後原料 A のモル濃度)

- 炭素バランス

炭素バランスは反応の回収率を示す数値である。本論文で、回収した各生成物の炭素モル濃度の和と反応前原料の炭素モル濃度の比を定義する。即ち、各物質の炭素収率の和である。

$$C_{\text{balance}} = \frac{\sum C_i \cdot N_i}{C_{A0} \cdot N_A + C_{B0} \cdot N_B}$$

- ・ 接触時間 ( $W/F$ )

触媒を使用している流通式反応装置中の実験には、反応管の中に粒状の触媒が充填されているため、隙間の体積が不明確である。その為、流体が反応管を通して経過した時間を触媒の重量と流体の流速の比である接触時間で表す。単位は[g-cat·s/cm<sup>3</sup>]、また[kg-cat·s/m<sup>3</sup>]。

$$t = \frac{W}{F} = \frac{\text{weight of catalyst [g]}}{\text{volumetric flow rate [cm}^3\text{/s]}}$$

## 第3章 高温高压水中の単一原料の反応

本章では、複合反応の反応機構の解析を目指して、実験の原料である *tert*-ブタノールとイソブチルアルデヒドを片方だけ用いて、高温高压水中、触媒ありの条件で実験を行った結果を記述する。

### 3.1 高温高压水中の *tert*-ブタノールの反応

本実験では、*tert*-ブタノールの反応について実験を行った。所定の反応条件における反応速度と生成物の種類について検討を行った。

常温常圧状態の *tert*-ブタノールは固体になりやすいため、蒸留水と 1:1 の体積比で混合して、シリンジポンプを通して流路に送ることにした。以上の混合液の体積は、*tert*-ブタノールと水の混合物の体積変化を研究した論文 [29] の常温常圧の生データを用いて、混合液の密度と各物質のモル比の関係式を推算することで、送った混合液中の *tert*-ブタノールのモル量を算出した。

また、回収したサンプルとテトラヒドロフランは混合後、混合前の体積と比べると変化する。誤差を小さくするために、水とテトラヒドロフランの混合液の密度を研究する論文 [30] 中の生データに基づいて、前述と同じ方法で、サンプル混合液の体積を算出した。なお、サンプル混合液中のテトラヒドロフラン以外の有機物は溶液の体積の 5% 以下であるため、体積の変化を考慮しないことにした。

実験条件は以下に示す。

温度：355 °C

圧力：36 MPa

反応器入り口濃度： $4.527 \times 10^{-4}$  mol/mL

接触時間： $2.4 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^5$  kg-cat.s/m<sup>3</sup>

#### 3.1.1 結果と考察

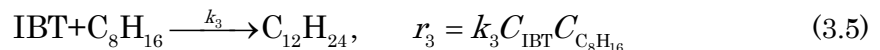
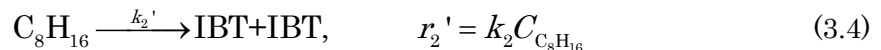
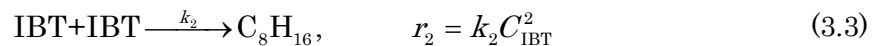
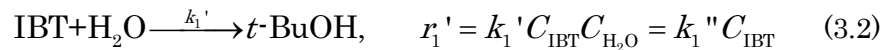
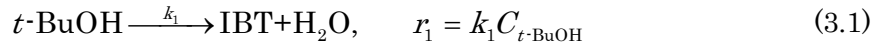
実験後回収したサンプル液は GC-MS を利用して、各生成物の定性を行った。生成物は主に 3 種類であった：① *tert*-ブタノールの脱水反応に由来するイソブテン；② イソブテンとイソブテンの付加反応に生成した 2,4,4-トリメチル-2-ペンテンとその異性体（略して「IBT 二量体」）；③ IBT 二量体とイソブテンの付加反応に生成した 2,2,4,6,6-ペンタメチル-3-ヘプテン（略して「IBT 三量体」）。



また、GC-FID を用いて、4 つの濃度が比例する調製溶液で検量線を作り、相対炭素感度法で各サンプル中の原料と各生成物の濃度を定量した。*tert*-ブタノールの各生成物の収率、炭素バランスと接触時間の関係の実験結果は図 3.2 に示す。*tert*-ブタノール収率の挙動から、反応開始後 *tert*-ブタノールが速やかに脱水反応の生成物イソブテンを生成することが分かった。更に、*tert*-ブタノールの収率の変化が小さいことから、平衡状態に達していると思われる。即ち、脱水反応が進行しながら、逆反応の水和反応も進行して、反応平衡状態となっていることが分かった。この現象は Xiaodong Xu らの研究でも報告されている [5]。一方、IBT 二量体の収率が反応と共に一定になる傾向を示した。これは付加反応の逆反応「脱離反応」が行ったためと考えられる。高温高压水中にて同じ分子の付加反応生成物が脱離反応を起こすことも報告されている [31]。以上の検討に基づいて、高温高压水と触媒中の *tert*-ブタノールだけの条件の反応機構を図 3.1 に示す。

### 3.1.2 反応速度論の解析

*tert*-ブタノールだけの実験に対する反応速度論の検討を行った。各反応を 1 次反応と仮定すると、以下の反応速度式 3.1~3.5 が書ける。ここで、水が溶媒として、反応物より多く存在するため、反応による生成した水が水全体のモル量変化の影響が無視できると考えられる。そのため、 $C_{H_2O}$  は定数とした。



反応速度式 3.1~3.5 を用いて、各物質のモル濃度対接触時間の変化の微分式は以下の式 3.6~3.9 のように表わされる。

$$\frac{dC_{t\text{-BuOH}}}{dt} = -k_1 C_{t\text{-BuOH}} + k_2'' C_{\text{IBT}} \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_{\text{IBT}}}{dt} = k_1 C_{t\text{-BuOH}} - k_2 C_{\text{IBT}}^2 - k_3 C_{\text{IBT}} C_{\text{C}_8\text{H}_{16}} - k_1'' C_{\text{IBT}} + k_2' C_{\text{C}_8\text{H}_{16}} \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_{C_8H_{16}}}{dt} = k_2 C_{IBT}^2 - k_3 C_{IBT} C_{C_8H_{16}} - k_2' C_{C_8H_{16}} \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_{C_{12}H_{24}}}{dt} = k_3 C_{IBT} C_{C_8H_{16}} \quad (3.9)$$

速度論の検討方法は主に 4 つある：① 積分法；② 微分法；③ 全圧追跡法；④ 半減期法。ここで反応機構が簡単な反応に対して、積分法を利用して、即ち式 3.6~3.9 を積分して、各物質の濃度と時間の関係式が得られる。しかし、本反応の微分式は複雑すぎて、積分で解けないため、数値計算の積分法を用いて、反応をシミュレーションすることによって、反応速度定数を求めた。

### 3.1.3 数値計算の積分法

数値計算の積分法は微分式  $f(x)$  を用いて、計算区間  $[a, b]$  を  $N$  等分した間隔  $\Delta x$  内の積分式  $F(x)$  の値が変化しないと仮定して、式 3.10 のように  $x_{i-1}$  の計算値を間隔の面積と足し算をして、 $x_i$  の計算値を得られる。数値計算の積分法概念図は図 3.3 に示す。

$$F(x_i) = F(x_{i-1}) + f(x_i) \cdot \Delta x \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (3.10)$$

本論文では、時間を変数として、物質の濃度を従属変数にする。時間区間  $[t_0, t_n]$  を  $N$  等分に分ける。間隔  $\Delta t$  と物質の濃度の微分式の積が  $\Delta t$  時間内の物質の濃度変化である。即ち、各物質の濃度は以下の式 3.11~3.14 で表示できる。

$$C_{t-BuOH, i} = C_{t-BuOH, i-1} + (-k_1 C_{t-BuOH, i-1} + k_2'' C_{IBT, i-1}) \cdot \Delta t \quad (3.11)$$

$$C_{IBT, i} = C_{IBT, i-1} + (k_1 C_{t-BuOH, i-1} - k_2 C_{IBT, i-1}^2 - k_3 C_{IBT, i-1} C_{C_8H_{16}, i-1} - k_1'' C_{IBT, i-1} + k_2' C_{C_8H_{16}, i-1}) \cdot \Delta t \quad (3.12)$$

$$C_{C_8H_{16}, i} = C_{C_8H_{16}, i-1} + (k_2 C_{IBT, i-1}^2 - k_3 C_{IBT, i-1} C_{C_8H_{16}, i-1} - k_2' C_{C_8H_{16}, i-1}) \cdot \Delta t \quad (3.13)$$

$$C_{C_{12}H_{24}, i} = C_{C_{12}H_{24}, i-1} + (k_3 C_{IBT, i-1} C_{C_8H_{16}, i-1}) \cdot \Delta t \quad (3.14)$$

各式の反応速度  $k_i$  を未知の定数として、Excel のソルバー機能を用いて求めた。

### 3.1.4 反応速度論の検討

3.1.3 で説明した方法を通して、図 3.4~図 3.7 で各物質の炭素収率の実験値と計算値の比較の結果を示した。単一原料の反応で、炭素収率に基づいて計算した各反応の反応速度定数 ( $k_i$ ) と濃度に基づいて計算した反応速度定数 ( $k_{Y,i}$ ) は以下の式で表される比例関係

である。そのため、反応速度論のシミュレーションの結果に影響がないと考えられる。この比は以下の式に示す。

$$k_{Y,1} = k_1 \cdot \frac{N_{t\text{-BuOH}}}{C_{t\text{-BuOH},0} \cdot N_{t\text{-BuOH}}} \quad (3.15)$$

$$k_{Y,1}' = k_1'' \cdot \frac{N_{\text{IBT}}}{C_{t\text{-BuOH},0} \cdot N_{t\text{-BuOH}}} \quad (3.16)$$

$$k_{Y,2} = k_2 \cdot \left( \frac{N_{\text{IBT}}}{C_{t\text{-BuOH},0} \cdot N_{t\text{-BuOH}}} \right)^2 \quad (3.17)$$

$$k_{Y,2}' = k_2' \cdot \frac{N_{\text{C}_8\text{H}_{16}}}{C_{t\text{-BuOH},0} \cdot N_{t\text{-BuOH}}} \quad (3.18)$$

$$k_{Y,3} = k_3 \cdot \frac{N_{\text{IBT}} \cdot N_{\text{C}_8\text{H}_{16}}}{\left( C_{t\text{-BuOH},0} \cdot N_{t\text{-BuOH}} \right)^2} \quad (3.19)$$

( $C_{i,0}$ : 物質 i の濃度 ;  $N_i$ : 物質 i の炭素数)

シミュレーションの結果、各物質の炭素収率の計算値と実験値がほぼ一致した。誤差が多いイソブテンの炭素収率については、気体の生成量が多い状況において、長時間の流量測定が出来ず、誤差を生じたからと考えられる。図 3. 2 に表示した炭素バランスも同様の傾向を示したと考えられる。

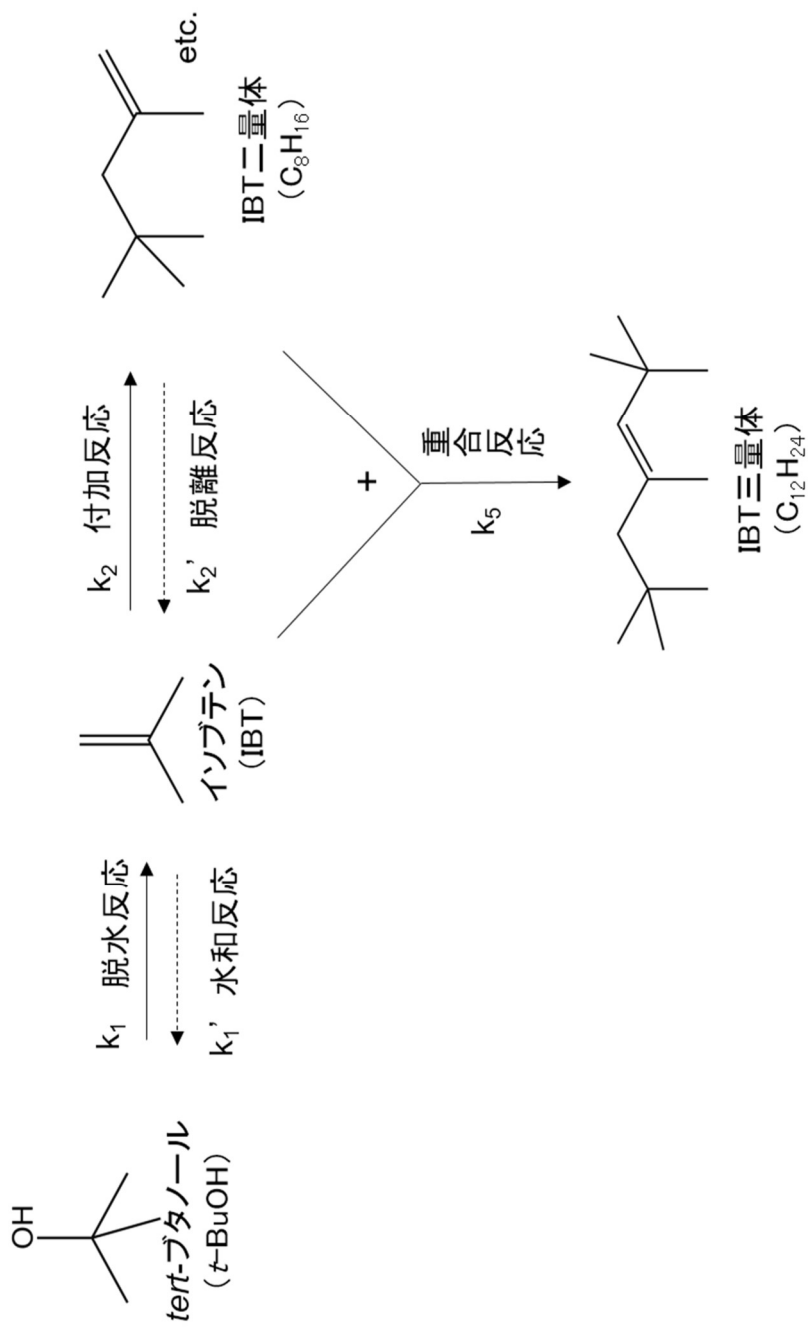
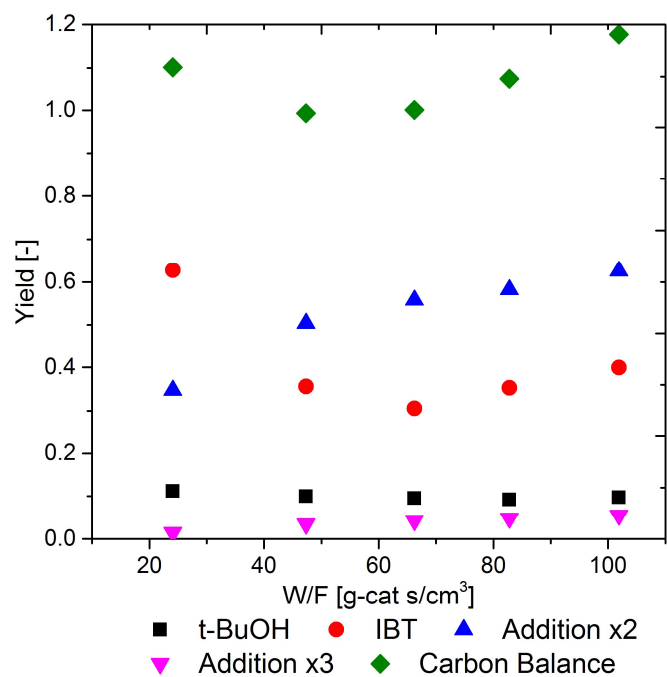


図 3. 1  $tert$ -ブタノールだけの実験の生成物と反応機構



(*t*-BuOH : *tert*-ブタノール ; IBT : イソブテン ; Addition x2 : IBT 二量体 ;  
 Addition x3 : IBT 三量体 ; Carbon Balance : 炭素バランス)

図 3.2 *tert*-ブタノールだけの実験における、各生成物、炭素バランスと接触時間の関係 (355 °C, 36 MPa)

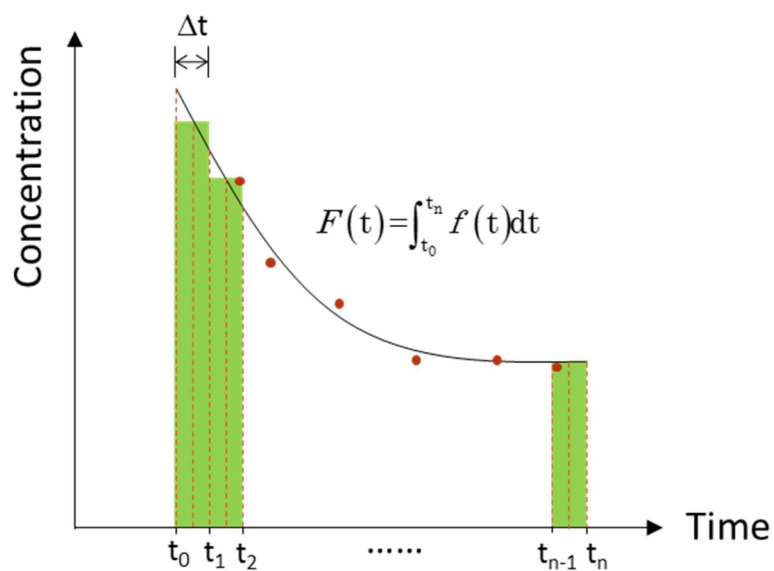


図 3.3 数値計算の積分法の概念図

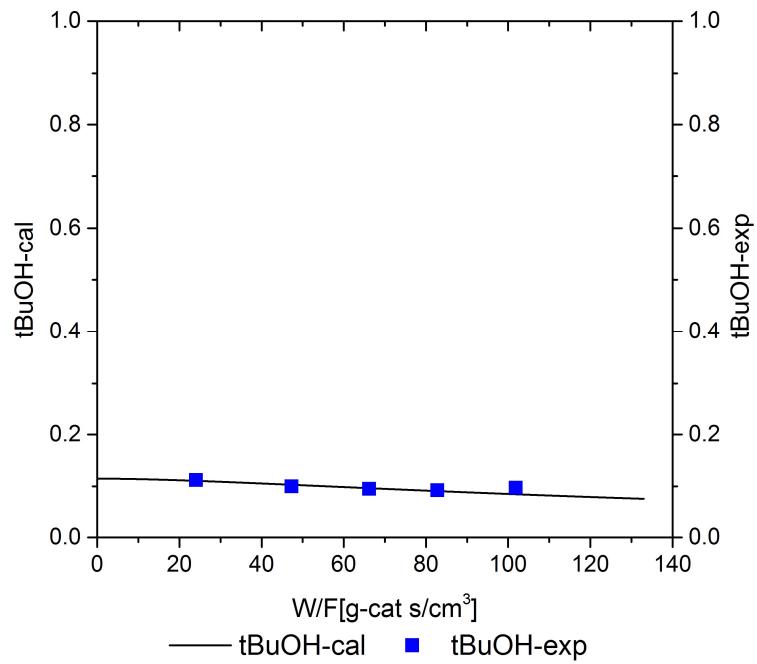


図 3.4 *tert*-ブタノール収率の実験値と計算値の比較 (355 °C, 36 MPa)

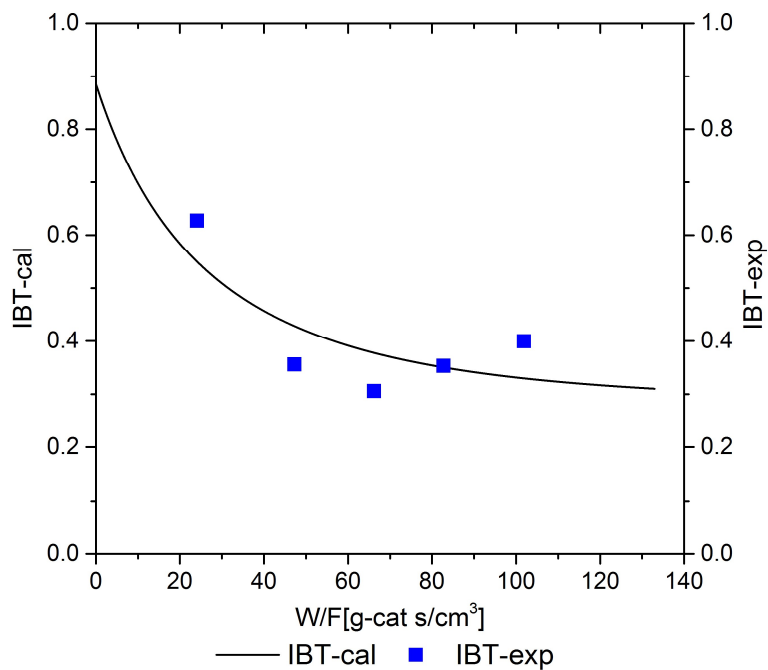


図 3.5 イソブテンの収率も実験値と計算値の比較 (355 °C, 36 MPa)

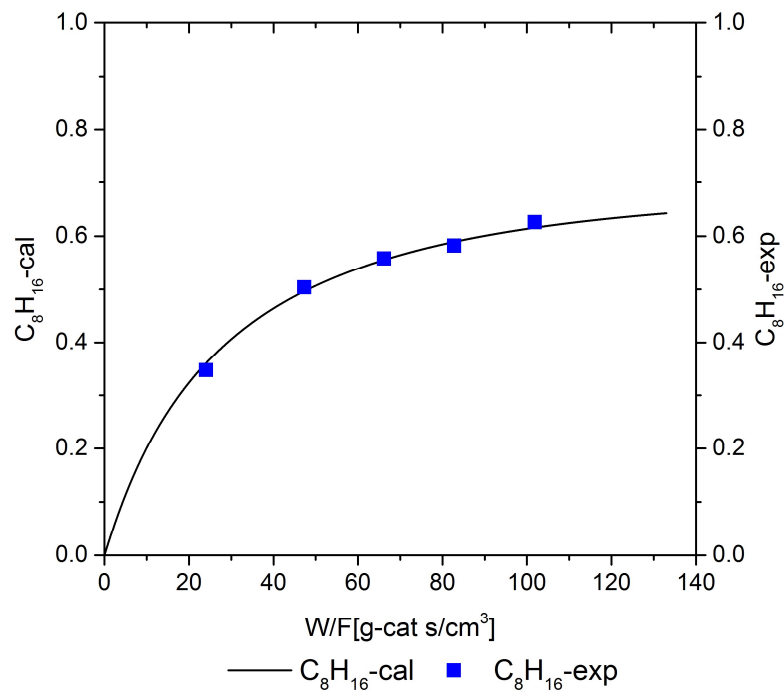


図 3.6 IBT の二量体の収率の実験値と計算値の比較 (355 °C, 36 MPa)

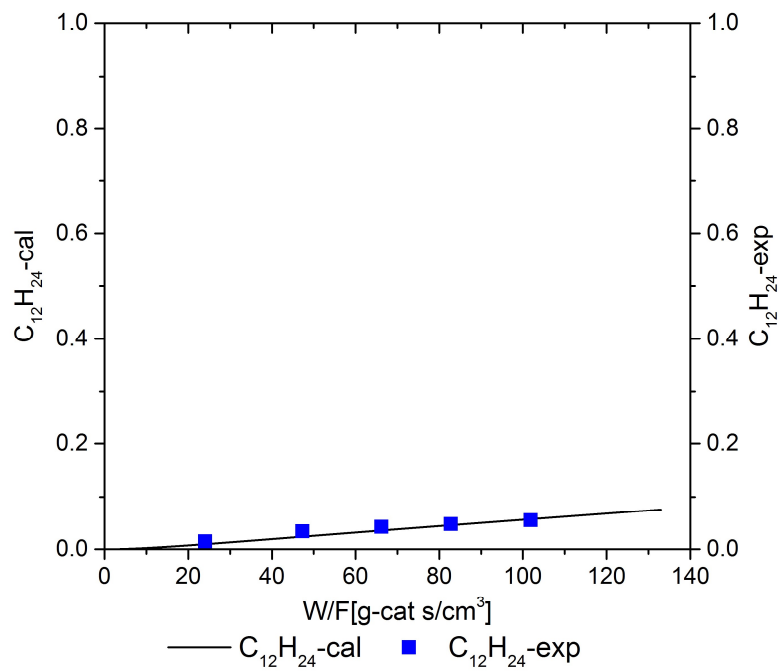


図 3.7 IBT の三量体の収率の実験値と計算値の比較 (355 °C, 36 MPa)

## 3.2 高温高圧水中のイソブチルアルデヒドの反応

モデル反応とした複合反応の原料の一つであるイソブチルアルデヒドを用いて実験を行った。イソブチルアルデヒドが水と混合できないため、シリンジポンプで送り、高温高圧水と直接に混合することとし、以下の条件で実験を行った。

温度：355 °C

圧力：36 MPa

反応器入り口濃度： $1.77 \times 10^{-3}$  mol/mL

接触時間： $2.7 \times 10^4 \sim 1.15 \times 10^5$  kg-cat·s/m<sup>3</sup>

### 3.2.1 結果と考察

反応後、テトラヒドロフランと混合したサンプル液を GC-MS で定性分析を行った。生成物は主に 5 種類であった：① イソブチルアルコール；② イソ酪酸；③ イソブテン；④ 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン (DMHD)；⑤：C8 アルドール (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O)。

また、GC-FID を用いて、検量線によって各反応条件での各物質の濃度を測定した。各物質の収率と炭素バランスを図 3.8 に示す。結果、イソブチルアルデヒド以外の生成物が長時間の反応でも、低い収率のままであった。その中に収率が最も高い生成物はイソブテンであり、最大で 4% の炭素収率で得られた。他の生成物の収率についてはイソブチルアルコール、C8 アルドール、イソ酪酸、DMHD の順番で収率が小さくなる。

この結果によって、イソブチルアルデヒドのみの実験では、基質の反応速度が *tert*-ブタノールのみ反応より進行が遅いことが示された。

### 3.2.2 反応機構の検討

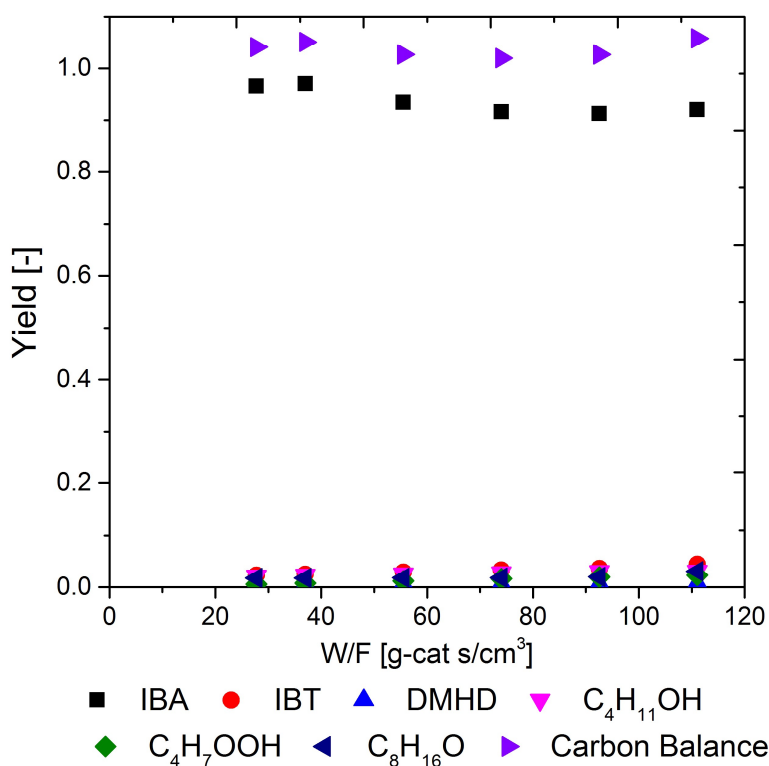
生成物中のイソブチルアルコールとイソ酪酸はイソブチルアルデヒド同士のカニッツァーロ反応によって生成した物質であると考えられる。一般的には、カニッツァーロ反応が塩基触媒に促進されるが、高温高圧水中でカニッツァーロ反応が進行することが報告されている [32]。400 °C、水密度 0.5 g/cm<sup>3</sup> と無触媒の条件で約 1 h で 50% の転化率を得られ、その他一酸化炭素とメタンが検出されたという結果が報告されている。

本研究で、生成した微量の気体の成分を GC-FID によって分析したところ、ピークの位置はイソブテン標準ガスのピークと一致したと見られた。このイソブテンは、カニッツァーロ反応の生成物であるイソブチルアルコールの脱水反応による生成物と考えられる。更に、



微量の DMHD、は生成したイソブテンと大量に存在しているイソブチルアルデヒドが Prins 反応を行ったことによる生成物である可能性が高いと考えられる。

C8 アルドールも検出されたが、アルドール縮合反応が強い塩基性が必要とされ、進行しにくいと考えられ、これらは DMHD の異性化反応によって生成した可能性が高いと考えられる。DMHD 異性化反応について、詳しい説明は 4.1 節に述べる。



(IBA : イソブチルアルデヒド ; IBT : イソブテン ;  
 DMHD : 2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン ;  
 C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>OH : イソブチルアルコール ; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OOH : イソ酪酸 ;  
 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O : DMHD 異性化反応生成物 ; Carbon Balance : 炭素バランス)

図 3.8 イソブチルアルデヒドのみの実験の各物質の収率と炭素バランス (355 °C, 36 MPa)

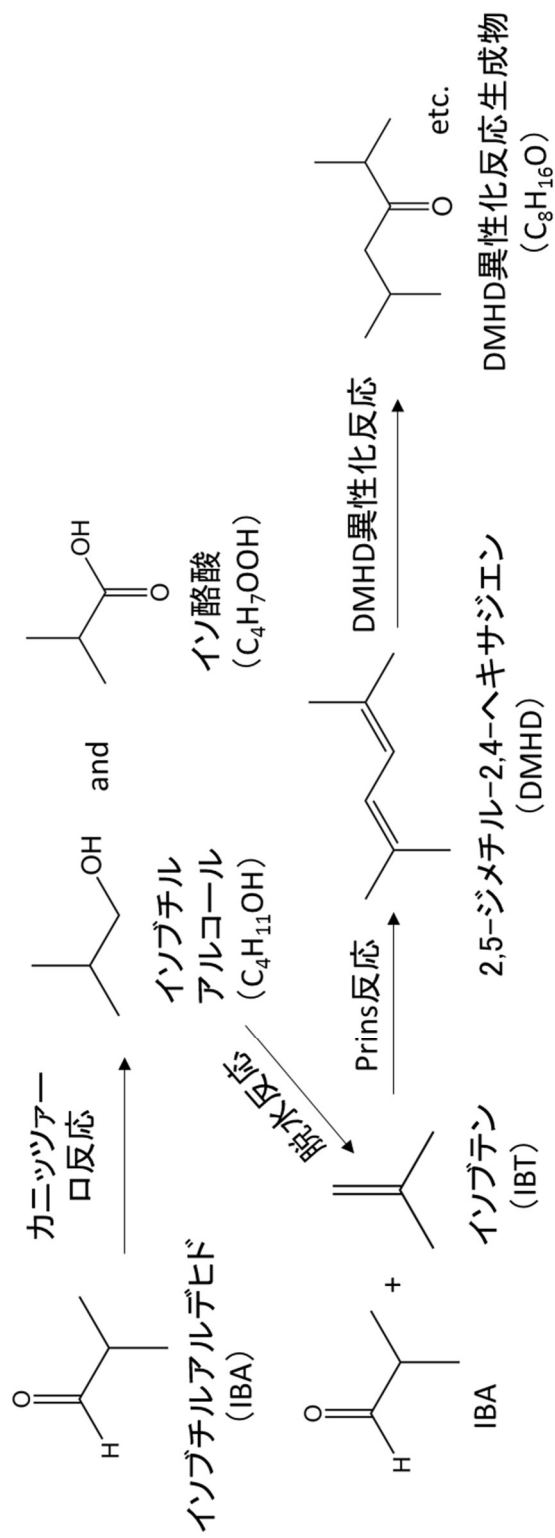


図 3.9 イソブチルアルデヒドのみの実験の反応経路

## 第4章 高温高压水中の複合反応

本章は高温高压水中にて触媒ありの条件で行った複合反応に、影響を与える各要素について検討した結果を述べる。

### 4.1 複合反応中の生成物

高温高压水中にて  $\text{TiO}_2/\text{NbO}_x$  触媒を用いて行った複合反応の反応機構を解析するために、複合反応の実験を行った。反応機構の解析の実験は主に以下の三部分からなる。①：イソブチルアルデヒド (IBA) と *tert*ブタノール (*t*-BuOH) を原料とした反応。②：DMHD のみの反応。③：DMHD と IBA が原料とした反応。①の反応は流通式反応装置にて行って、②と③の反応はバッチ式反応装置にて行った。実験条件を以下に示す。

① 温度：400 °C

圧力：36 MPa

反応器入り口濃度： $C_{t\text{-BuOH}}=1.45 \times 10^{-3}$  mol/mL

$C_{\text{IBA}}=1.22 \times 10^{-3}$  mol/mL

接触時間： $1.3 \times 10^4 \sim 8.8 \times 10^4$  kg-cat·s/m<sup>3</sup>

② 温度：400 °C

圧力：35 MPa

反応濃度： $C_{\text{DMHD}}=1.10 \times 10^{-4}$  mol/mL

触媒濃度：0.1 g/mL

反応時間：5 min

③ 温度：400 °C

圧力：35 MPa

反応濃度： $C_{\text{DMHD}}=1.10 \times 10^{-4}$  mol/mL

$C_{\text{IBA}}=2.79 \times 10^{-3}$  mol/mL

触媒濃度：0.1 g/mL

反応時間：5 min

#### 4.1.1 主反応と副反応

採取したサンプルを GC-MS と GC-FID で定性・定量分析を行った。各条件の生成物のピークと 3.1 節で述べた *tert*-ブタノール (*t*-BuOH) のみの反応のピークの比較を含め、図 4.1 に結果を示した。

イソブチルアルデヒド (IBA) と *tert*-ブタノール共に入れた反応 (図 4.1 の青い線) では、主に 11 種類のピークが検出された。位置①での物質は *tert*-ブタノールの脱水反応によって生成したイソブテン (IBT) である。常温常圧で、イソブテンは主に気体の状態として存在しており、水での溶解度は  $5.8 \times 10^{-3}$  mol/L にすぎない。ただし、液体中のイソブテンは水に可溶の量より多く、主に回収液の有機層に溶解していると考えられる。位置②と③は原料のイソブチルアルデヒドと *tert*-ブタノールである。分析用の溶媒としたテトラヒドロフラン (THF) は位置④で検出された。主生成物 DMHD が⑦に位置する。その他の生成物について、 $C_8H_{14}$  は位置⑤、 $C_8H_{16}$  は位置⑥、 $C_4H_7OOH$  は位置⑧、 $C_8H_{16}O$  は位置⑨、 $C_{12}H_{24}$  は位置⑩、ほかの C12 物質は位置⑪にあり、これらが全部副生成物と考えられる。これらのうち、位置⑧での物質はイソ酪酸であり、イソブチルアルデヒドを原料とするカニッツァーロ反応の生成物と考えられる。GC-MS の定性分析の結果を基づいて、各位置の生成物の構造を明らかにし、表 4.1 に生成物の構造、時間位置をまとめた。

*tert*-ブタノールのみ反応 (図 4.1 の桃色の線) の生成物は 3.1 節に説明した通り、生成物が主に⑤と⑩の時間位置で検出される。そのため、⑤と⑩の物質の由来がイソブテン同士の付加反応であることが示された。

そして、DMHD のみの反応 (図 4.1 の黒い線) について、組成が  $C_8H_{14}$ 、 $C_8H_{16}O$  の生成物がそれぞれ⑥と⑨の時間位置で検出された。DMHD は炭素の二重結合が持っており、高温高压水中に異性化反応、異性化反応と水和反応が行うことによって  $C_8H_{14}$ 、 $C_8H_{16}O$  を生成した。秋月ら [18]の研究では、高温高压水中で、水和反応と異性化反応が進行することが報告されている。そのため、組成は  $C_8H_{14}$  の生成物を「DMHD 異性体」、 $C_8H_{16}O$  は「DMHD 異性体の水和反応生成物」と呼ぶ。

また、⑪の生成物の由来を明らかにするため、DMHD と IBA が同時に存在する反応 (図 4.1 の赤い線) を行った結果、IBA のピークが以外のピークは DMHD のみの反応と同じ時間位置で出現した。即ち、⑪の生成物は DMHD と IBA 反応に由来する生成物ではないことが示された。その為、⑪の生成物はイソブテンと DMHD の反応によって生成した物質の可能性が最も高いと考えられる。

以上の分析によって、モデルとした複合反応の高温高压水中の反応機構が明らかになった。具体的な反応機構を図 4.2 に示す。

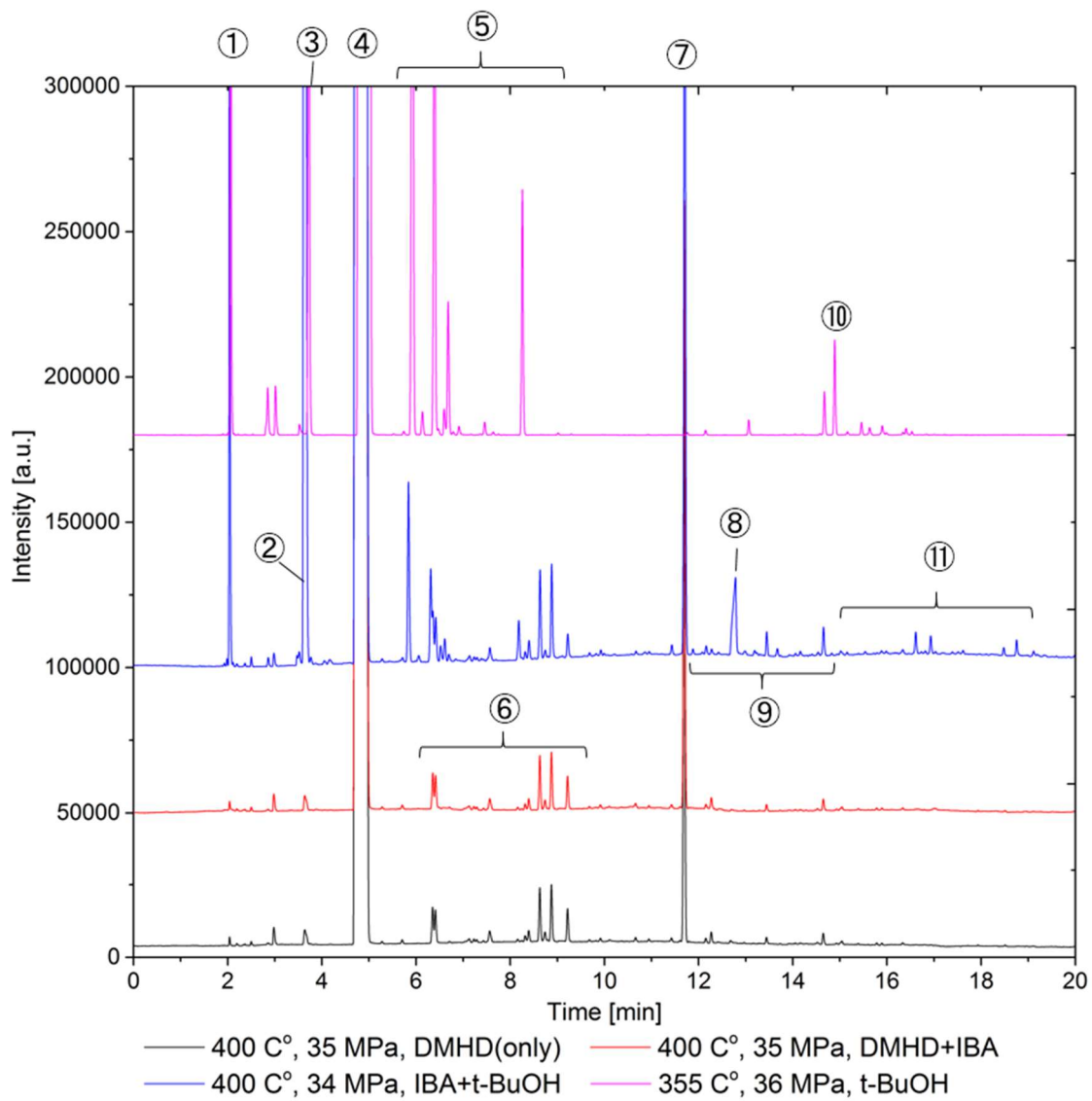
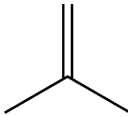
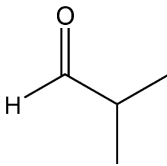
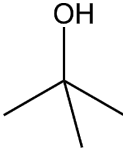
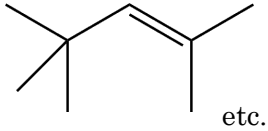
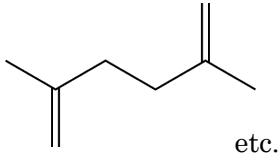
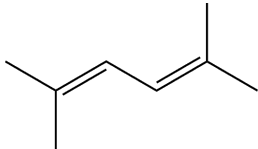
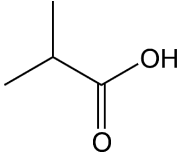
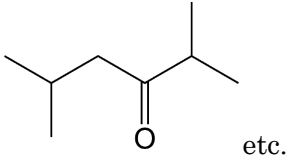
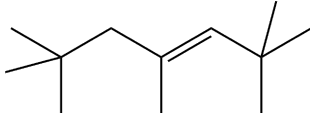


図 4.1 各条件での反応生成物の GC-FID データの比較

表 4.1 GC-MS で検出された物質の時間位置、分類と分子構造

番号	時間位置 [min]	分類	分子構造
①	2.038	イソブテン (IBT) (液体に溶解した部分)	
②	3.639	イソブチル アルデヒド (IBA)	
③	3.764	<i>tert</i> ブタノール ( <i>t</i> -BuOH)	
④	4.938	テトラヒドロフラン (THF)	
⑤	5.712, 5.841, 6.059, 6.313, 6.359, 6.520, 6.611, 6.699, 7.387, 7.436, 7.569, 8.182	IBT 二量化体	
⑥	6.418, 7.130, 7.234, 8.396, 8.633, 8.743, 8.880, 9.222, 11.431, 12.074, 12.160, 12.276	DMHD 異性体	
⑦	11.709	2,5-ジメチル-2,4-ヘキサ ジエン (DMHD)	

番号	時間位置 [min]	分類	分子構造
⑧	12.789	イソ酪酸	
⑨	8.316, 11.879, 13.447, 13.671, 14.158, 14.652	DMHD 異性体の水和反 応生成物	 etc.
⑩	14.826	IBT 三量化体	
⑪	15.228, 15.538, 15.881, 16.612, 16.728, 18.480, 18.754, 19.111	他の C12 物質	

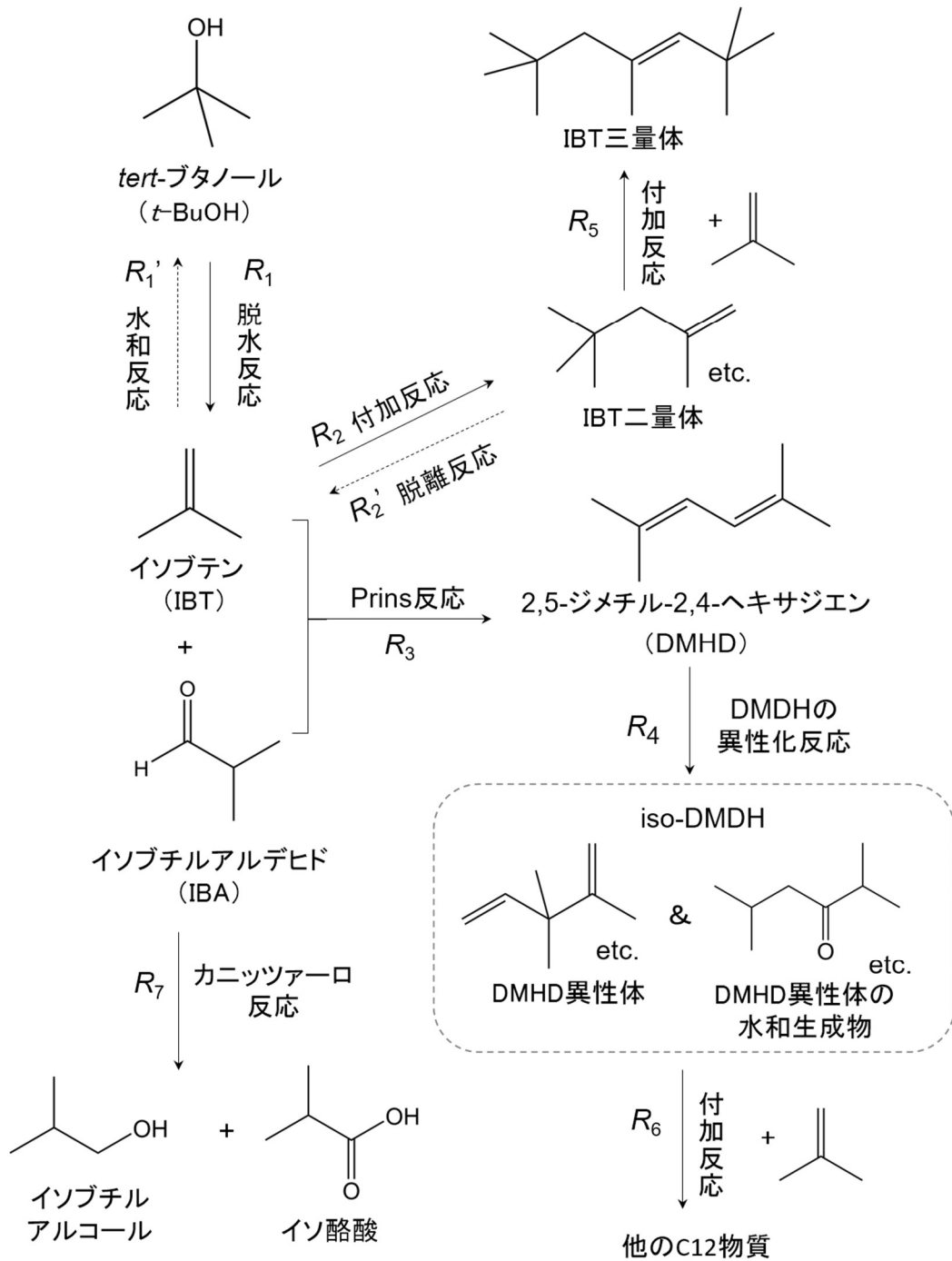


図 4.2 モデル反応とした複合反応の反応機構



## 4.2 圧力依存性の検討

高温高压水中で、TiO<sub>2</sub>/NbO<sub>x</sub>触媒を用いて、モデル反応とした複合反応を異なる圧力の条件で行い、各生成物の変化について検討を行った。圧力以外の影響要素を排除するために、温度、有機物と水の体積比、*tert*-ブタノール (*t*-BuOH) とイソブチルアルデヒド (IBA) の混合比を一定にした条件で実験を行った。実験条件を以下に示す。

温度：400 °C

圧力：26~36 MPa

反応器入り口濃度： $C_{t\text{-BuOH}}=5.67 \times 10^{-4} \sim 1.45 \times 10^{-3}$  mol/mL

$C_{\text{IBA}}=4.77 \times 10^{-4} \sim 1.23 \times 10^{-3}$  mol/mL

接触時間 ( $W/F$ )：5.05~86.74 g-cat.s/cm<sup>3</sup>

### 4.2.1 反応速度論の解析

GC-FID の定量分析の結果に基づいて、速度論の解析を行った。解析に用いているのは図 4.2 に示した 9 種類の反応 (*t*-BuOH の脱水反応 ( $R_1$ ) とその逆反応の水和反応 ( $R_1'$ )、IBT の二量化反応 ( $R_2$ ) とその逆反応の脱離反応 ( $R_2'$ )、IBT の三量化反応 ( $R_3$ )、Prins 反応 ( $R_4$ )、DMHD の異性化反応 ( $R_5$ )、iso-DMHD の付加反応 ( $R_6$ )、カニッツァーロ反応 ( $R_7$ )) である。反応速度式は以下に示す。

$$r_1 = k_1 C_{t\text{-BuOH}} \quad (4.1)$$

$$r_1' = k_1' C_{\text{IBT}} C_{\text{H}_2\text{O}} = k_1'' C_{\text{IBT}} \quad (4.2)$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{IBT}}^2 \quad (4.3)$$

$$r_2' = k_2' C_{\text{C}_8\text{H}_{16}} \quad (4.4)$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{IBT}} C_{\text{IBA}} \quad (4.5)$$

$$r_4 = k_4 C_{\text{DMHD}} \quad (4.6)$$

$$r_5 = k_5 C_{\text{C}_8\text{H}_{16}} C_{\text{IBT}} \quad (4.7)$$

$$r_6 = k_6 C_{\text{iso-DMHD}} C_{\text{IBT}} \quad (4.8)$$

$$r_7 = k_7 C_{\text{IBA}}^2 \quad (4.9)$$

反応速度式に基づいて、各物質の濃度と接触時間 ( $W/F$ ) の関係式を導いた。

$$\frac{dC_{t\text{-BuOH}}}{dt} = -r_1 \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{\text{IBT}}}{dt} = r_1 - r_1' - r_2 + r_2' - r_5 - r_3 - r_6 \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_{\text{C}_8\text{H}_{16}}}{dt} = r_2 - r_2' - r_5 \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{12}\text{H}_{24}}}{dt} = r_5 \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_{\text{IBA}}}{dt} = -r_3 - r_7 \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_{\text{DMHD}}}{dt} = r_3 - r_4 \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_{\text{iso-DMHD}}}{dt} = r_4 - r_6 \quad (4.16)$$

$$\frac{dC_{\text{C}_{12}}}{dt} = r_6 \quad (4.17)$$

以上の式を用いて、3.1 節に紹介したシミュレーションの方法を沿って、各反応の反応速度定数  $k$  を算出した。ここで、シミュレーションが行う際に、IBT の三量体、iso-DMHD など濃度が低いため、対応する生成反応の反応速度定数  $k$  が 0 になっても、他の反応の速度定数  $k$  の僅かな変化より全体の残差の二乗和に与える影響が小さいという問題があった。この感度の違いを反映させるために、濃度が低い物質に対して、対応する残差の二乗和に一定の補正係数をつけることによってシミュレーションを行った。結果、補正後で得られた濃度の計算値が補正前より実際の濃度変化をより表現できると見られ、求めた速度定数  $k$  が最も実際の速度定数  $k$  に近いと考えられる。算出した速度定数  $k$  を表 4.2 にまとめた。

各物質の濃度の実験値と計算値の変化は図 4.3 ~ 図 4.11 に示す。

#### 4.2.2 結果と検討

各物質の異なる圧力の条件での変化を見るために、各物質の炭素収率の実験値と計算値を 2.6 節に説明した式で算出した。炭素収率の実験値と計算値の変化を図 4.13～図 4.21 に示す。各物質の挙動について、検討を行った。

*t*BuOH の炭素収率 (図 4.13) は 3.1 節で解析した結果の通り、反応開始後直ぐに平衡になったと考えられる。しかし、各圧力での炭素収率が低く、0 に近いことが分かった。それは Prins 反応など *t*BuOH のみの条件で行わない反応が起きて、平衡が IBT を生成する方向に移動しているからと考えられる。ただし、計算値が明らかに実験値より高くなっており、これは原料より、生成物の炭素収率の計算値を実験値に合わせることを優先したためと考えられる。

IBA の炭素収率 (図 4.14) は時間の増加と共に減少して行く傾向を示したが、圧力の増加によって、回収量が多くなった。

Prins 反応の生成物である DMHD の炭素収率 (図 4.15) は時間の増加と共に増加し、頭打ちになった後、減少する傾向を示された。また、圧力の上昇によって、DMHD の炭素収率の最大値が増加することが示した。一方、Prins 反応の反応速度定数 ( $k_3$ ) は水密度の上昇によって減少して行くが、約 350 kg/m<sup>3</sup> 以上になると、水密度と共に増加していく傾向をしめした。また、DMHD の生成速度を Prins 反応と DMHD 異性化反応の反応速度定数の比 (表 4.3) で表したが、高圧になるほど増加速度が小さくなることが明らかになった。小さい増加速度にも関わらず、高圧の条件での炭素収率が高いことについては、高水密度のため、反応物の濃度が高くなることと、カニッツァーロ反応の反応速度が低下することによって、IBA の濃度が上がって、総合的な効果で高圧の条件で DMHD が多く生成したためと考えられる。

主反応の中間生成物 IBT の炭素収率 (図 4.16) が時間の増加と共にまずは減少し、最後に増加する傾向を示した。この現象は 3.1 節にも発生し、ガス流量測定の誤差が影響している可能性が高いと考えられる。また、高圧になるほど、ほかの生成物へ転化しやすいこと示した。

Prins 反応の並列反応の生成物である IBT 二量体の炭素収率 (図 4.17) と反応速度定数 ( $k_2$ ) 変化の傾向は Prins 反応の傾向と類似している。ただし、低水密度の場合の速度定数の減少傾向は Prins 反応の速度定数より小さい。

DMHD の異性化反応の生成物 iso-DMHD の炭素収率 (図 4.19) は時間によって単調に増加する一方、圧力の上昇によって下がる傾向を示した。また、反応速度定数は Prins 反応と同じ傾向を示した。

カニツァーロ反応の生成物イソ酪酸の炭素収率(図 4.21)が時間の増加と共に単調に増加し、高圧力の条件で生成しにくくなった。また、反応速度定数も圧力の増加によって、単調に減少する傾向を示した。

収率の計算値と実験値がかなりの差がある場合がある。これは炭素バランスが 1 より小さいことに寄与すると考えられる。炭素バランスの計算値と実験値の関係は図 4.24～図 4.28 に示す。誤差が生じる原因として、気体である IBT の流体を測る際に、長時間に図られず、実際の流量より低く測定した可能性が考えられる。

### 4.2.3 触媒表面酸点の種類の影響

以上の変化を解析するために、触媒表面酸点の種類の変化によって、各反応の速度定数を影響する機構で説明できると考えられる。秋月らの研究 [18] では水密度の変化によって、触媒表面酸点の種類が変化する可能性があるとして報告されている。

#### ・ルイス酸点

低水密度の条件では、水分子が解離し難く、主に分子の状態で存在している。触媒表面の酸点は主にルイス酸点として存在し、原料分子が吸着することによって活性化されて、反応が進行する。水密度が上昇していくと、原料と水が酸点での競争吸着が強くなり(図 4.22)、多くのルイス酸点に水分子が吸着し、反応速度が小さくなる。

#### ・ブレンステッド酸点

高水密度の条件では、水のイオン積が大きくなり、水分子が解離しやすく、触媒表面の酸点が主にブレンステッド酸として働く。水密度が上昇すると共に、ブレンステッド酸点の数が多くなり、反応速度定数を増大させる。

複合反応の圧力依存性の実験で得られた結果を以上の理論で説明を試みた。

IBT 二量化反応 ( $R_2$ )、Prins 反応 ( $R_3$ )、DMHD 異性化反応 ( $R_4$ ) の速度定数がブレンステッド酸とルイス酸のいずれの酸点によっても促進することができる。そのうち、IBT 二量化反応 ( $R_2$ ) は主にブレンステッド酸点によって促進されるため、低水密度の条件での速度定数の変化が大きくなかったと考えられる。

一方、カニツァーロ反応は主に塩基点によって促進される反応であるため、反応速度は塩基点が同時に存在しているルイス酸に寄与しやすい。また、高圧での高水密度の条件で、ルイス酸が減少し、塩基点による促進効果も弱くなる。そのため、低水密度の条件でカニツ

ツァーロ反応の反応速度が主に促進されたと考えられる。

本結果から、圧力を調整することによって、水の物性を影響し、触媒表面酸点の種類をコントロールすることができることが分かった。また、異なる反応に対して、ルイス酸とブレンステッド酸の効果が異なることで、複合反応中の特定の反応を制御する可能性が示唆された。

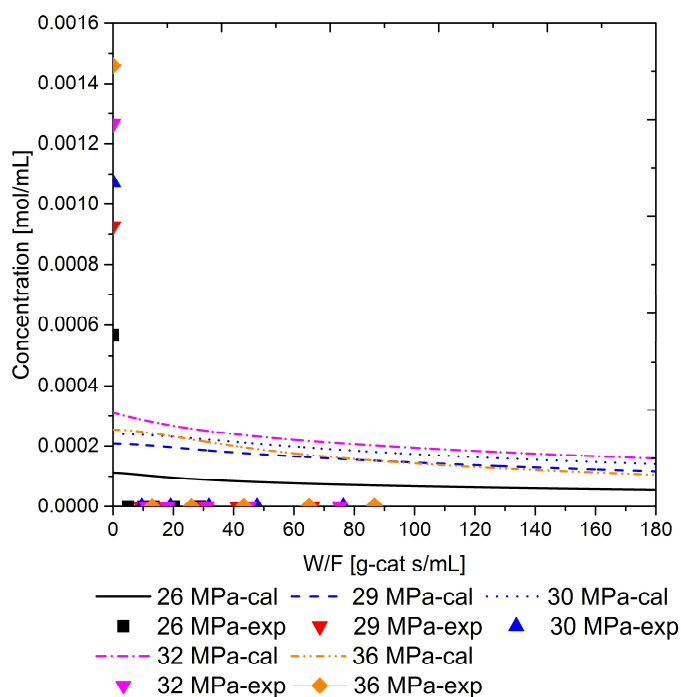


図 4.3 *tert*-ブタノールの反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

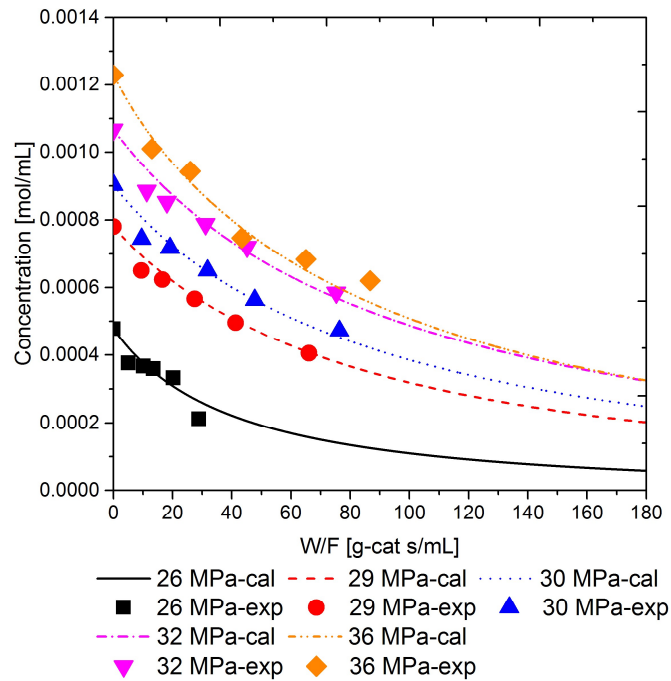


図 4. 4 イソブチルアルデヒドの反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

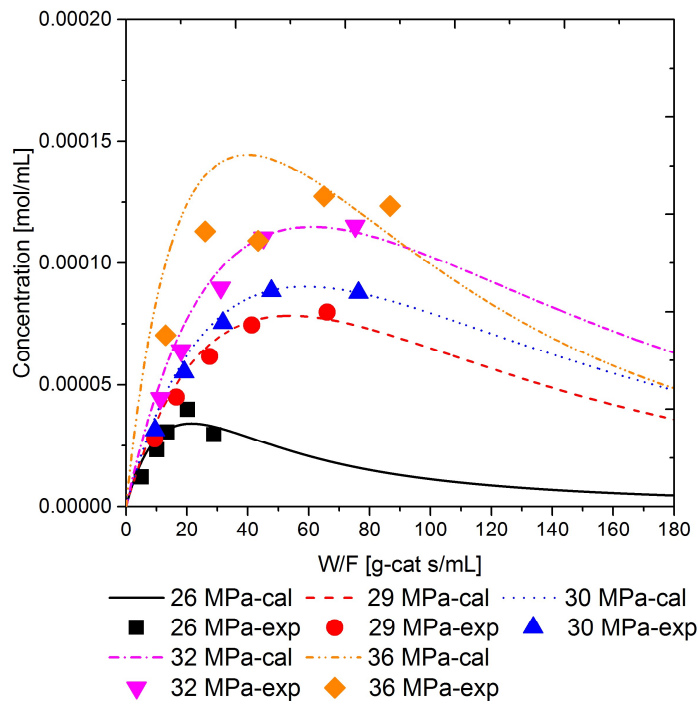


図 4. 5 DMHD の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

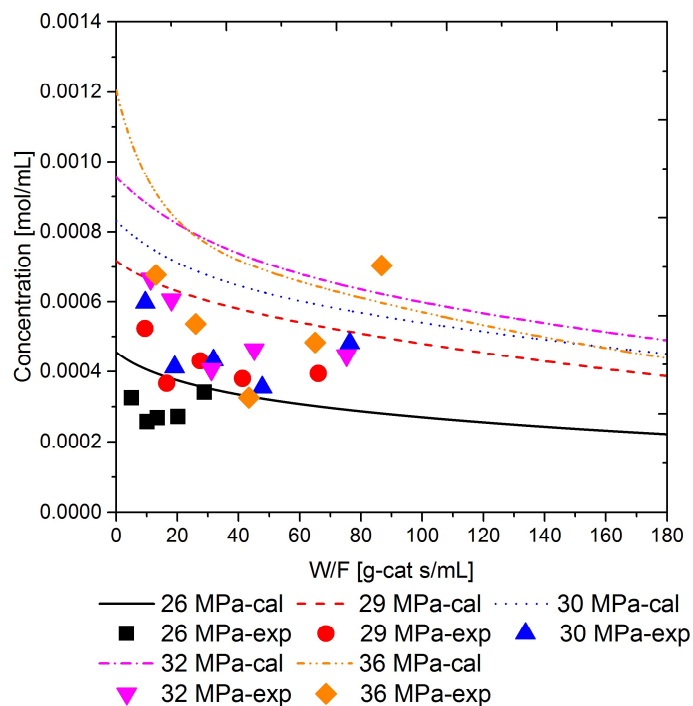


図 4. 6 イソブテン (IBT) の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

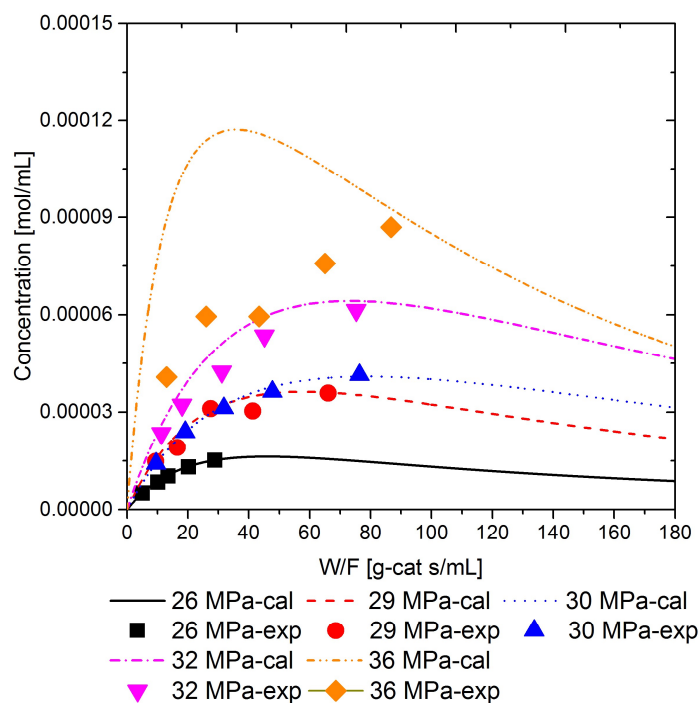


図 4. 7 IBT 二量体の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

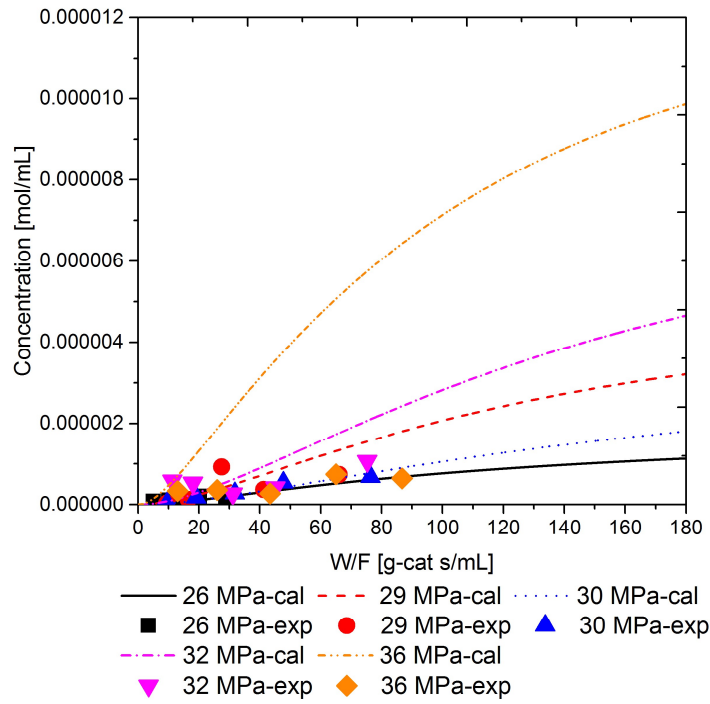


図 4.8 IBT 三量体の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

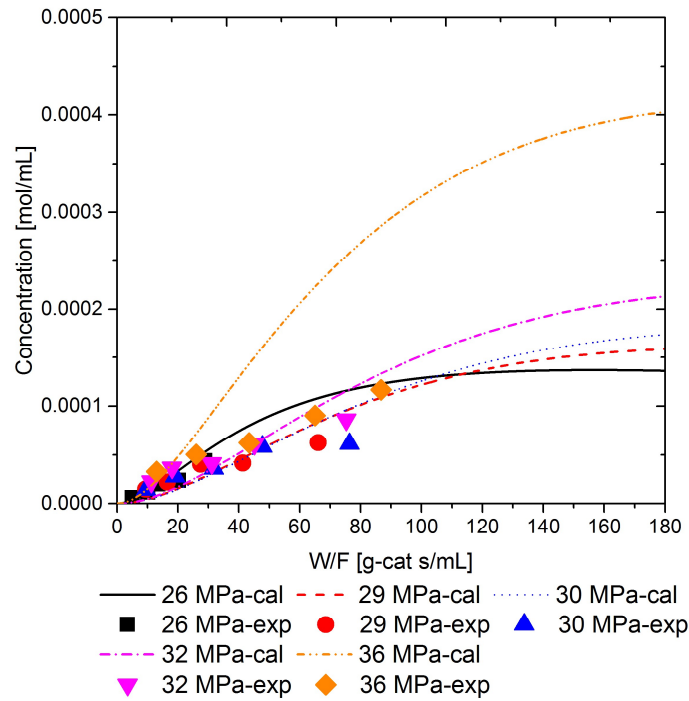


図 4.9 iso-DMHD の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)



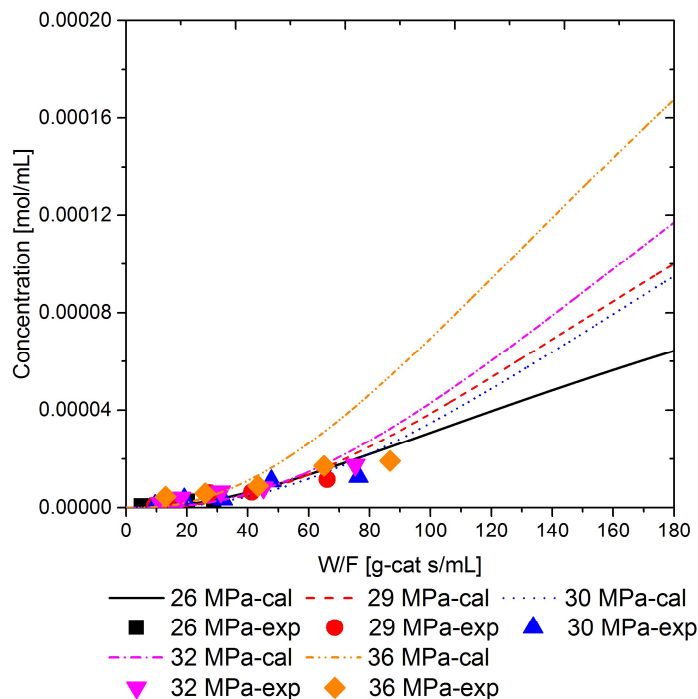


図 4. 1 0 他の C12 物質の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

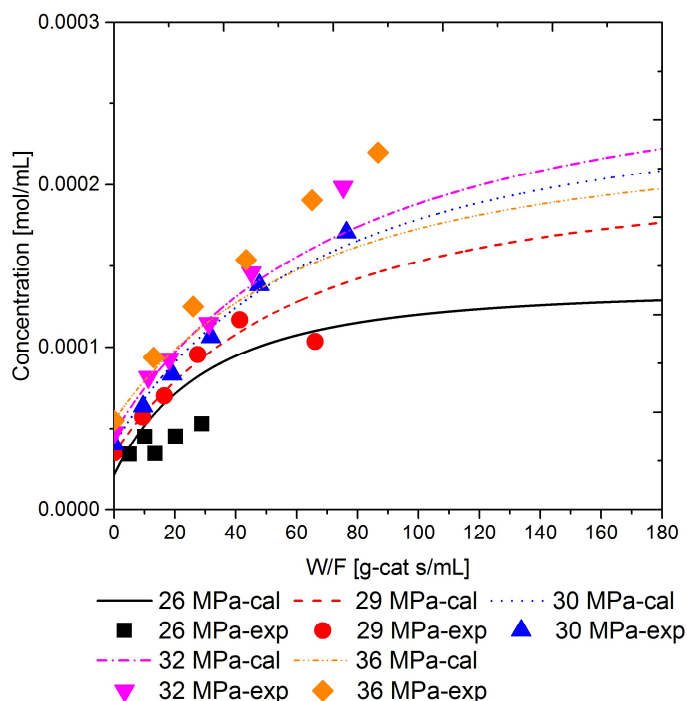


図 4. 1 1 イソ酪酸の反応器内濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

表 4.2 各圧力条件での各反応の反応速度定数の計算値

速度定数 \ 圧力	26 MPa	29 MPa	30 MPa	32 MPa	36 MPa
$k_1$	0.201	0.0660	0.0304	7.740	0.0438
$k_2$	5.690	4.017	2.575	3.125	8.072
$k_3$	21.81	7.818	6.253	5.571	8.191
$k_4$	0.0715	0.0248	0.0215	0.0206	0.0332
$k_5$	1.736	1.229	0.523	0.776	0.813
$k_6$	12.75	12.32	9.92	9.12	58.26
$k_7$	16.83	4.57	3.86	2.65	1.89
$k_1''$	0.0492	0.0192	0.0088	2.514	0.0088
$k_2'$	0.0366	0.0323	0.0202	0.0200	0.0373

表 4.3 各圧力条件の反応平衡定数と  $k_3/k_4$ 、 $k_2/k_5$ 

圧力	26 MPa	29 MPa	30 MPa	32 MPa	36 MPa
$K(k_1/k_1'')$	4.078	3.447	3.456	3.079	4.994
$k_3/k_4$	305.1501	315.1211	290.5167	270.1296	246.9353
$k_2/k_5$	3.277	3.269	4.923	4.029	9.929

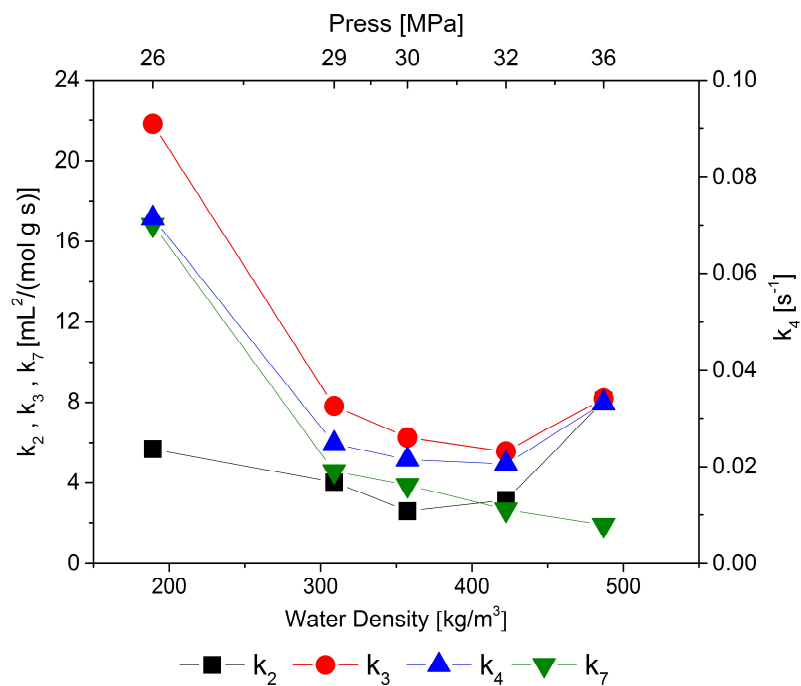


図 4.12 反応速度係数  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_7$  の水密度依存性 (400 °C, 26–36 MPa)  
 ( $k_2$ : IBT の二量化反応;  $k_3$ : Prins 反応;  
 $k_4$ : DMHD の異性化反応;  $k_7$ : カニッツァーロ反応)

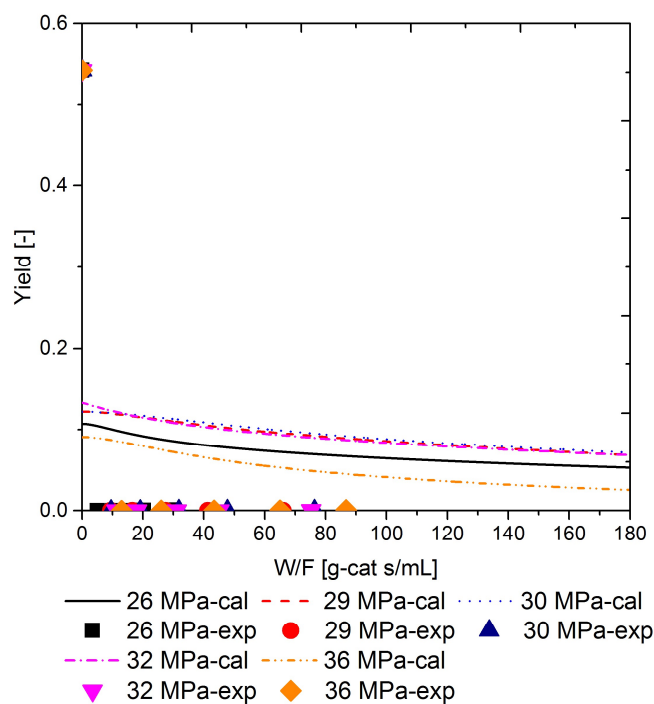


図 4.13 *tert*-ブタノールの収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26–36 MPa)

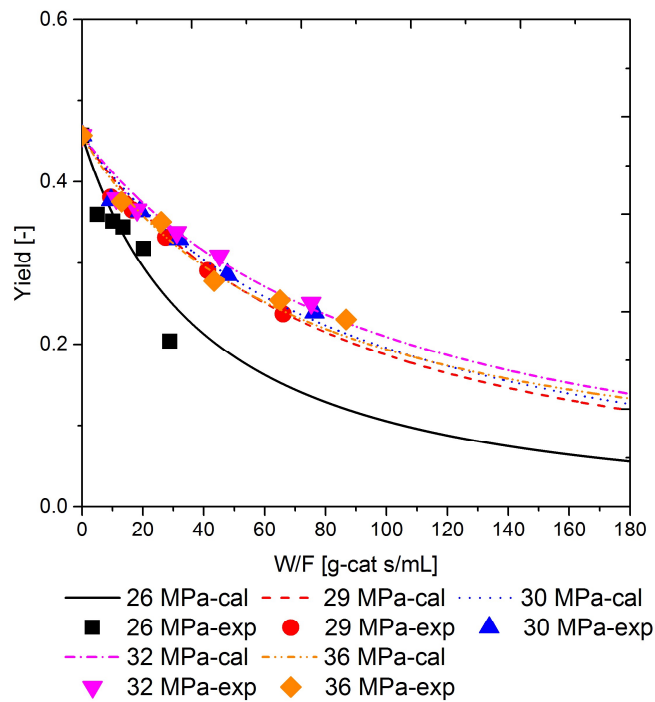


図 4.14 イソブチルアルデヒドの収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

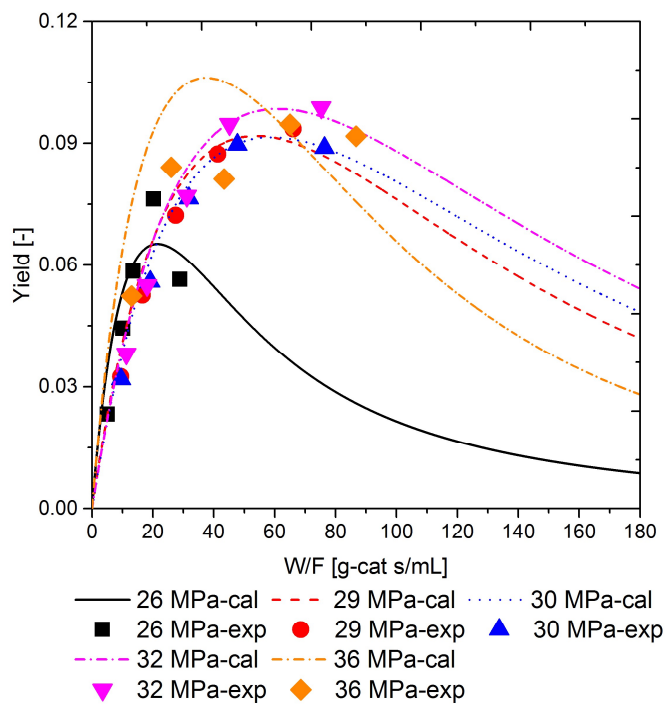


図 4.15 DMHD の収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

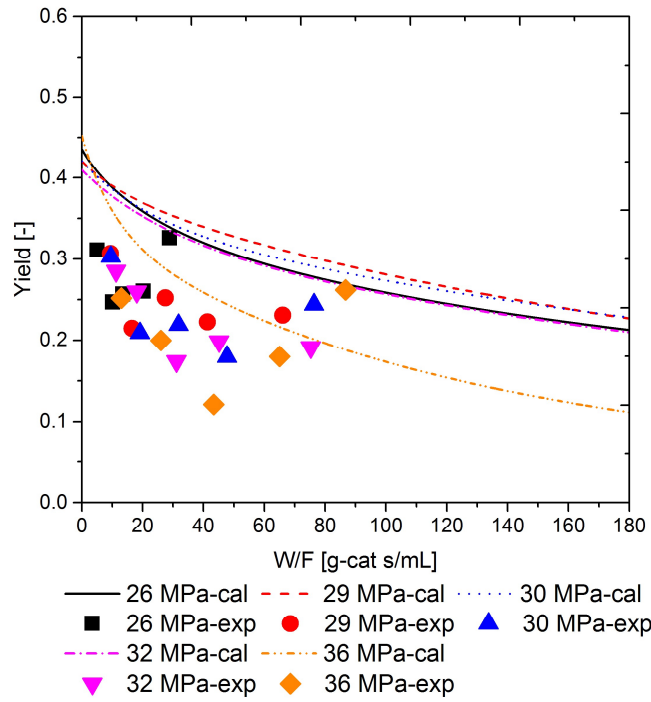


図 4. 16 イソブテンの収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の  
圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

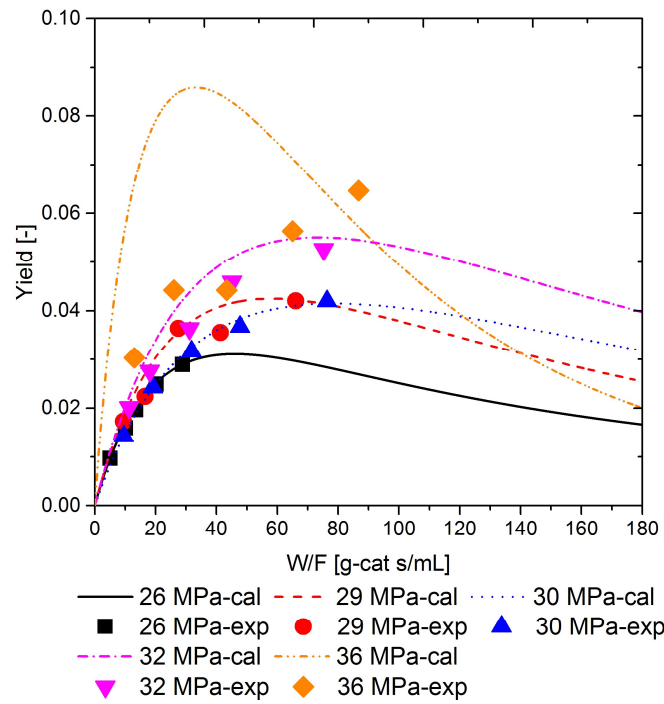


図 4. 17 IBT 二量体の収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の  
圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

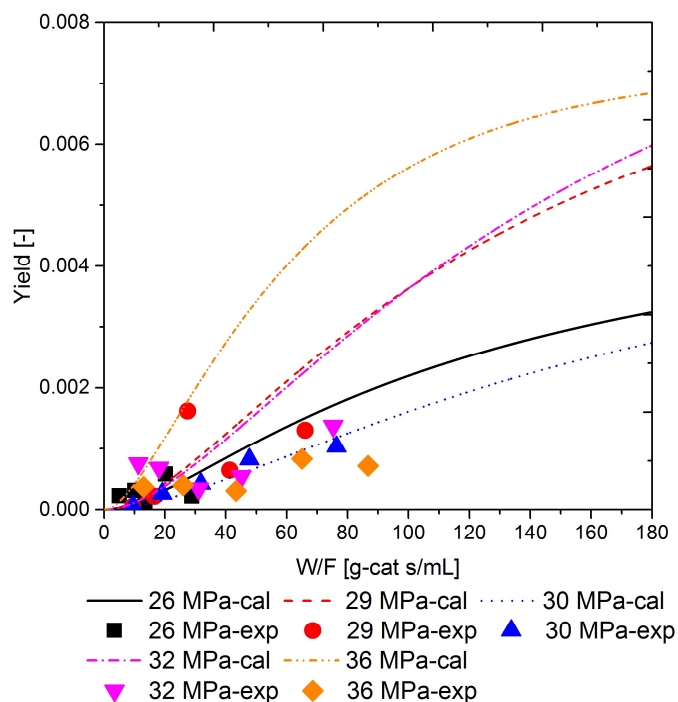


図 4.18 IBT 三量体の収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の  
 圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

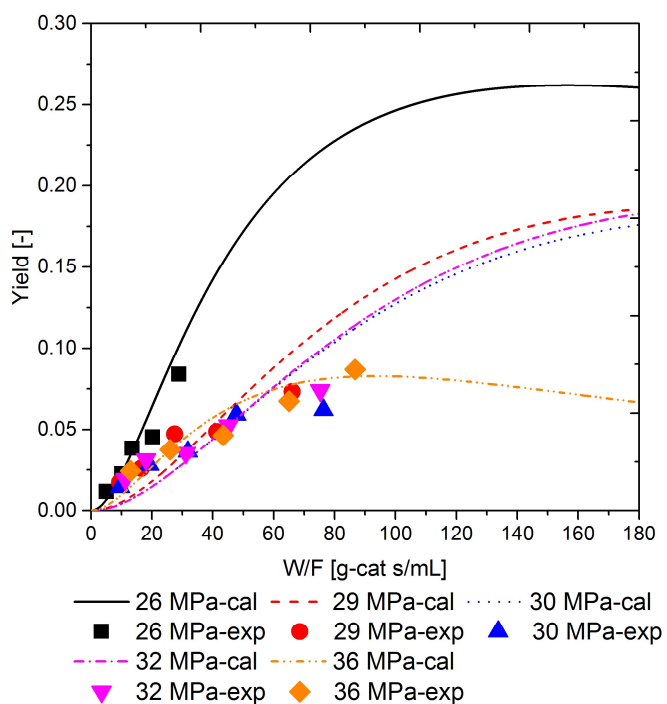


図 4.19 iso-DMHD の収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の  
 圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26-36 MPa)

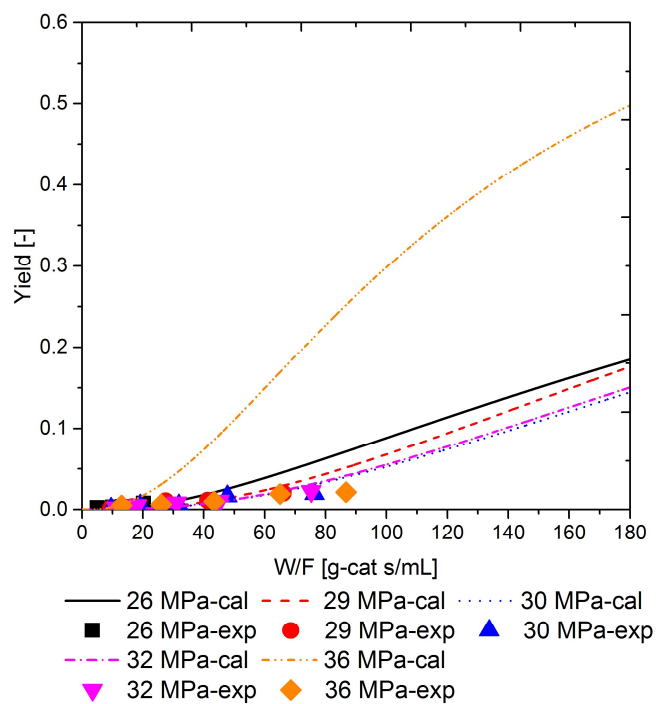


図 4.20 他の C12 物質の収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の  
圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26–36 MPa)

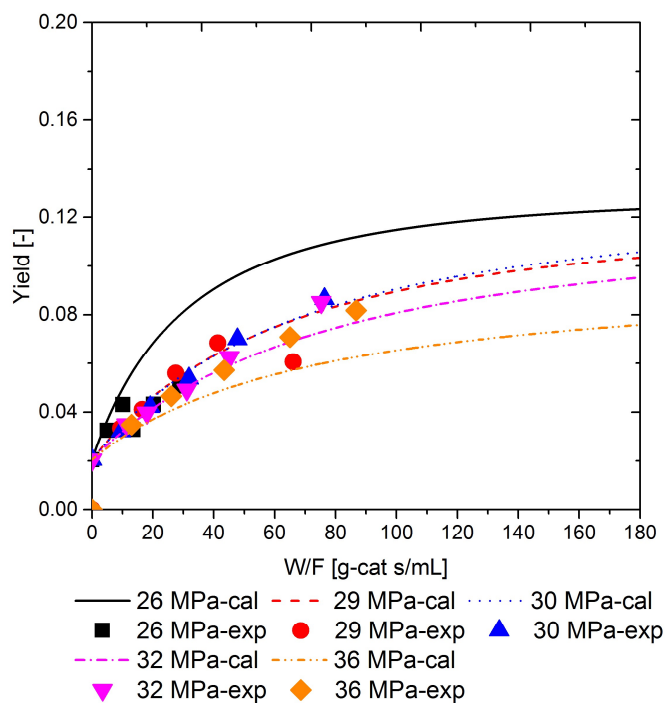


図 4.21 イソ酪酸の収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の  
圧力依存性・接触時間依存性 (400 °C, 26–36 MPa)





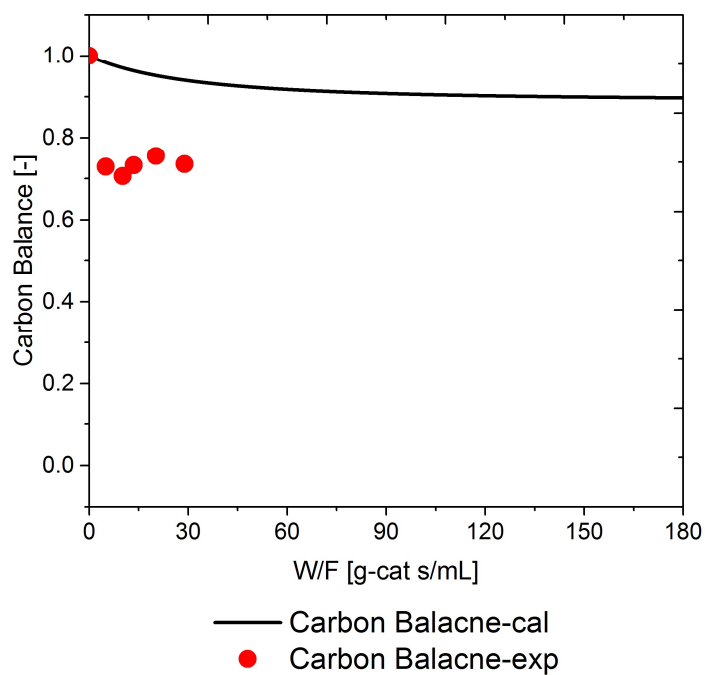


図 4.24 400 °C, 26 MPa 条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)

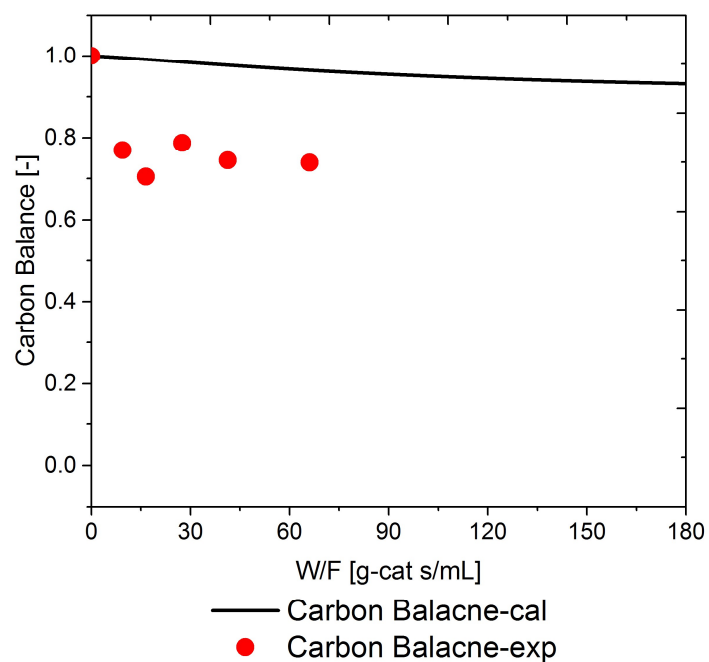


図 4.25 400 °C, 29 MPa 条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)

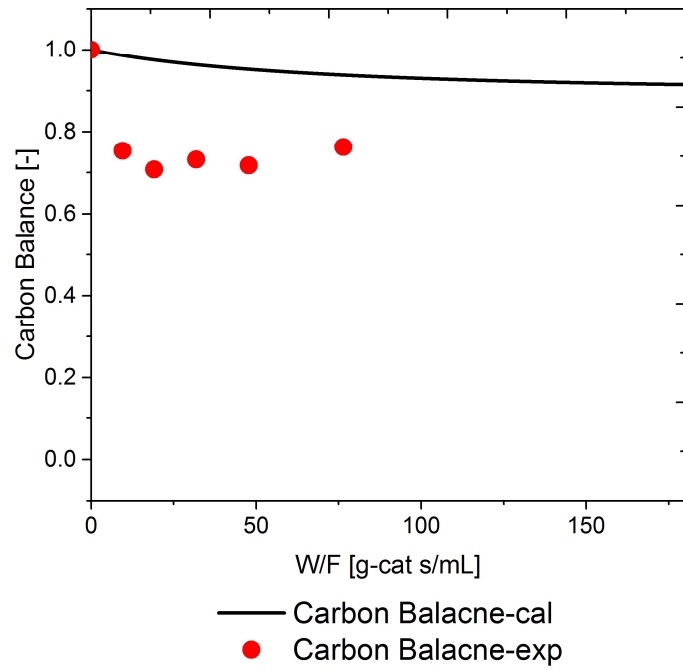


図 4.26 400 °C, 30 MPa 条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)

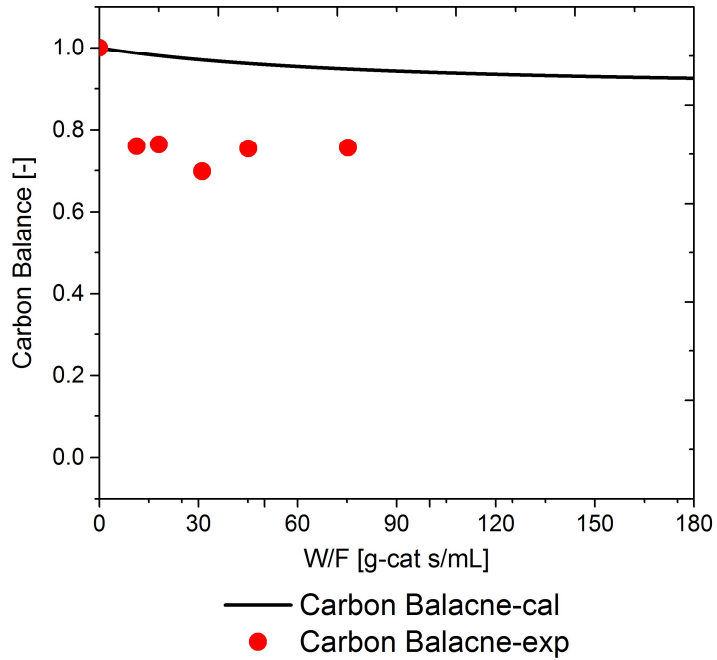


図 4.27 400 °C, 32 MPa 条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)

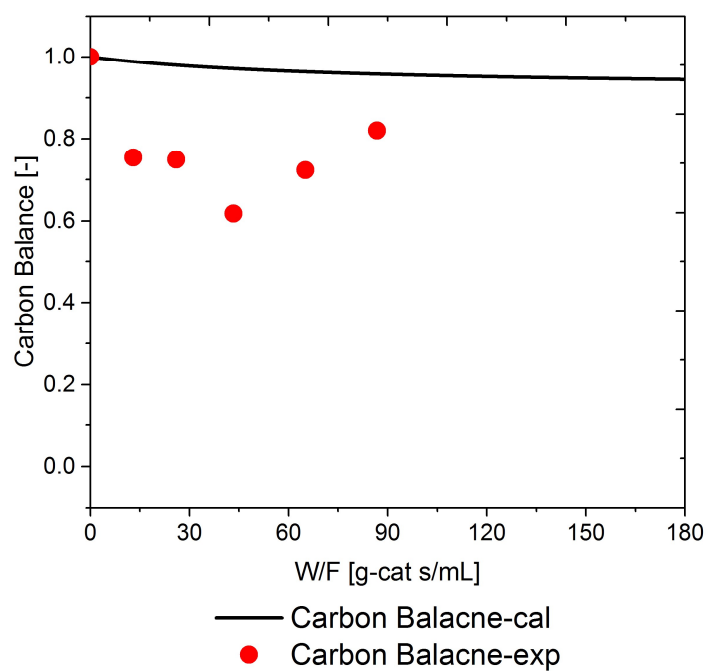


図 4.28 400 °C, 36 MPa 条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)

### 4.3 温度依存性の検討

反応の温度条件を変えて、複合反応の挙動に対して検討を行った。反応条件は以下に示す。

温度：300 °C、355 °C、400 °C

圧力：36 MPa

反応器入り口に濃度： $C_{t\text{-BuOH}}=8.46 \times 10^{-4} \sim 1.46 \times 10^{-3}$  mol/mL

$C_{\text{IBA}}=1.23 \times 10^{-3} \sim 1.66 \times 10^{-3}$  mol/mL

接触時間 ( $W/F$ )：13.01~162.24 g-cat.s/cm<sup>3</sup>

#### 4.3.1 反応速度論の解析

反応速度論の解析方法は 4.2 節に述べた方法と同じのため、本節では省略する。

各物質の濃度を用いて、濃度の変化のシミュレーションした結果を図 4.29~図 4.37 に示し、求めた各反応速度定数の結果を表 4.4 に示す。

#### 4.3.2 結果と検討

各物質の挙動を明らかにするため、各物質の炭素収率の計算値と実験値を計算し、図 4.39~図 4.47 に表した。DMHD の変化と関わる脱水反応 ( $R_2$ )、Prins 反応 ( $R_3$ )、DMHD の異性化反応 ( $R_4$ )、カニッツァーロ反応 ( $R_7$ ) の反応速度定数の変化を図 4.38 に示す。

*tert*-ブタノール ( $t\text{-BuOH}$ ) とイソブチルアルデヒド (IBA) の挙動は同じであり、温度の上昇によって収率が減少した。

主生成物の DMHD について、時間の増加によって炭素収率が増加して、頭打ちになった後、減少することを示した。また、温度の上昇によって頭打ちになる時間が速くなり、これは副生成物の生成速度が速いためと考えられる。DMHD の異性化反応 ( $R_4$ ) の反応速度定数 ( $k_4$ ) が高温条件で急速に増加することに対して、Prins 反応 ( $R_3$ ) の速度定数も単調に増加するものの、高温での増加が緩やかであった。そのため、多くの DMHD が副生成物に転化したため DMHD が速く減少したと考えられる。

中間物質の IBT については、高温になるほど炭素収率が高くなった。これは IBT 二量化反応 ( $R_2$ ) の反応速度定数 ( $k_2$ ) が減少する一方、Prins 反応 ( $R_3$ ) の速度定数の増加も少なくなるため、反応する IBT の量が減少したためと考えられる。

IBT の二量化反応の生成物については、並列反応の Prins 反応の生成物 DMHD と同じ変化の傾向を示した。また、IBT の二量化反応は反応速度定数 ( $k_4$ ) が温度上昇と共に単調に

減少する傾向を示し、高温条件で進行しにくいことが分かった。

一方、IBA を原料とするカニッツァーロ反応の生成物イソ酪酸が温度の上昇によって、大きく増加することが示された。反応速度定数 ( $k_7$ ) が温度と共に徐々に増加する傾向を示しており、高温状態では反応が進行しやすいと考えられる。

### 4.3.3 触媒効果による影響

一般的に、温度が高くなるほど、反応速度が高くなる。特に、二量化反応などの重合反応について、高い温度と酸が存在する条件で、反応が進行しやすくなる [33]。しかし、実験では予想と異なる結果も確認された。そのため、反応速度定数に対して、温度より強い影響要素があると考えられる。

この現象を解明するために、4.3.2 に述べた現象は 4.2 節に説明した原理で説明を試みた。

圧力が固定した反応で、温度を上げると水密度が減少する。その場合、圧力依存性の実験同様、高水密度で触媒表面でのブレンステッド酸点が相対的に強い効果を示す。また、低水密度の条件で、ルイス酸点が触媒表面に多く存在する。

主にブレンステッド酸で促進される IBT の二量化反応 ( $R_4$ ) の反応速度定数  $k_4$  は、低温状態の高水密度の条件で高くなり、温度の反応促進効果にも関わらず、水密度の低減と共に減少したと考えられる。一方、Prins 反応 ( $R_3$ ) と DMHD の異性化反応 ( $R_4$ ) がブレンステッド酸とルイス酸の両方の酸点に促進されるため、高温になるほど進行しやすいと考えられる。ただし、高温で Prins 反応 ( $R_3$ ) に対する促進効果が顕著ではないという傾向をしめし、他の要素に影響されたと考えられる。即ち、温度の促進効果より、触媒表面の酸点の強さが主に反応速度定数をコントロールしていると考えられる。

一方、塩基に促進されるカニッツァーロ反応 ( $R_7$ ) については、高温の低水密度条件での反応速度定数  $k_7$  が僅かに上昇したと見られ、ルイス酸点効果によって増加したことを示していると考えられる。

以上の解析から、触媒表面の酸点の種類による促進効果が異なることが再び検証されたと考えられる。

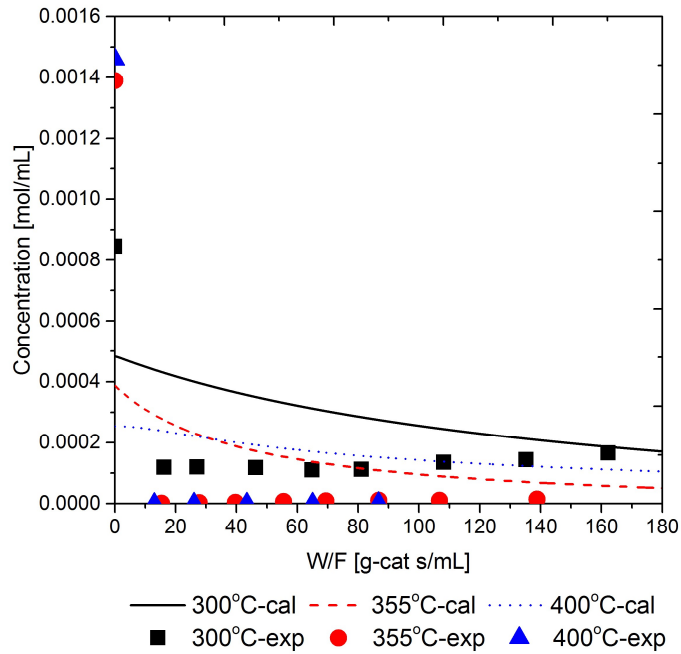


図 4.29 *tert*-ブタノールの反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300–400 °C)

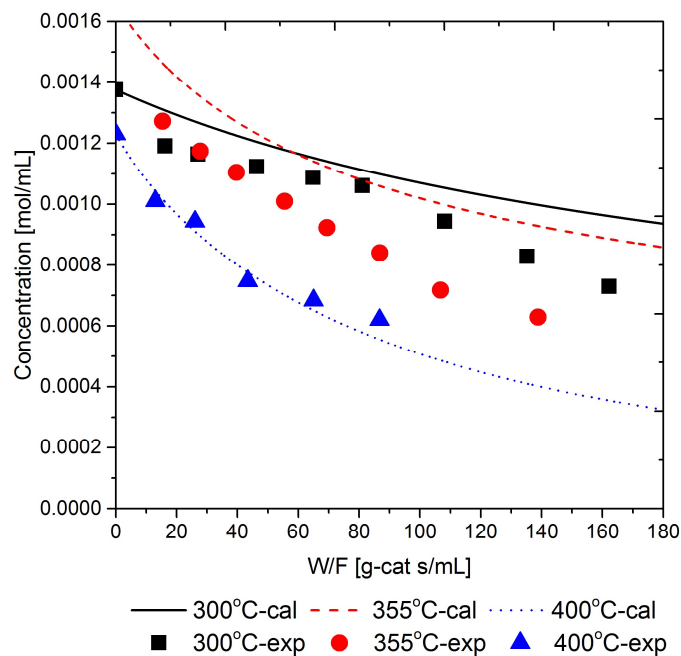


図 4.30 イソブチルアルデヒドの反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300–400 °C)

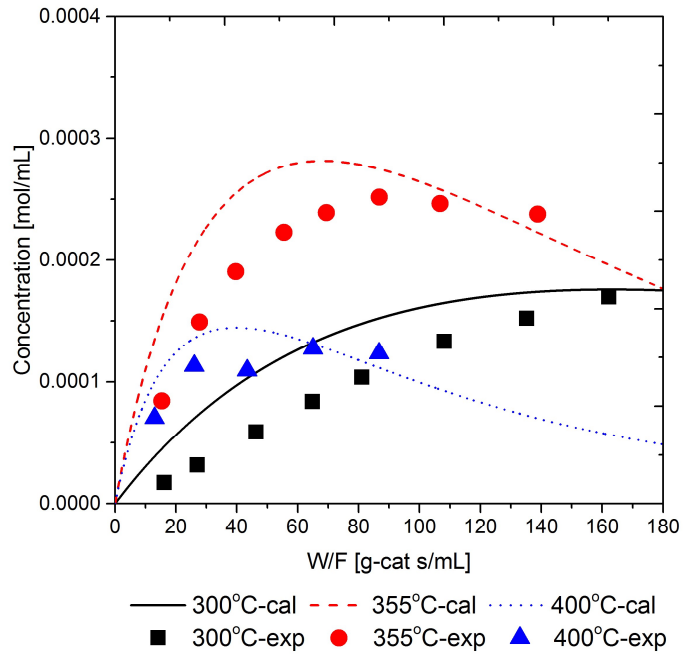


図 4. 3 1 DMHD の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

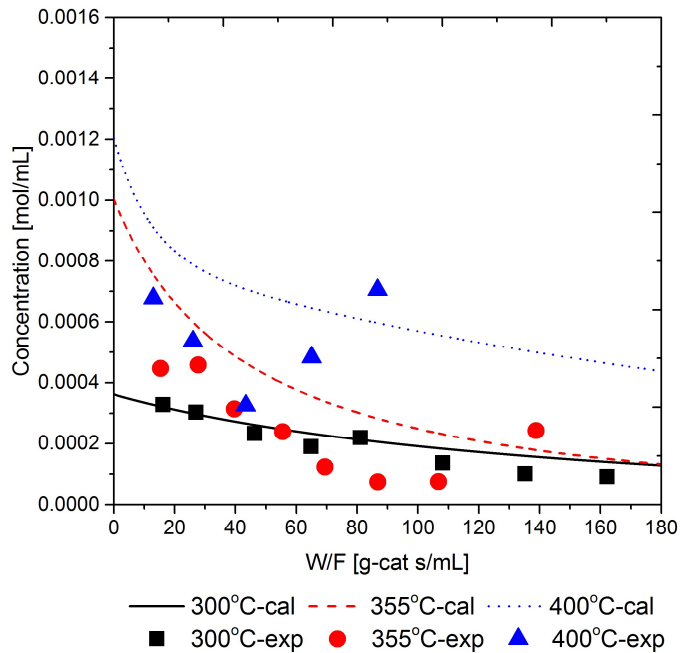


図 4. 3 2 IBT の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

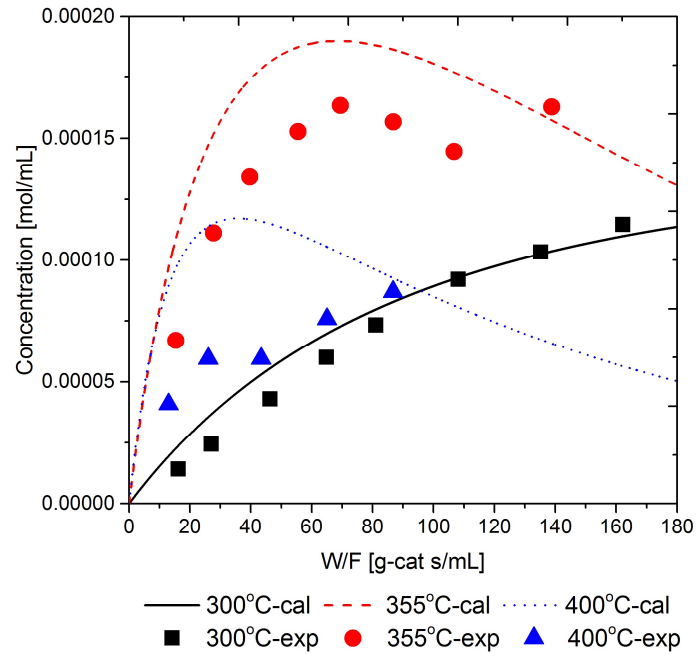


図 4.3.3 IBT 二量体の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

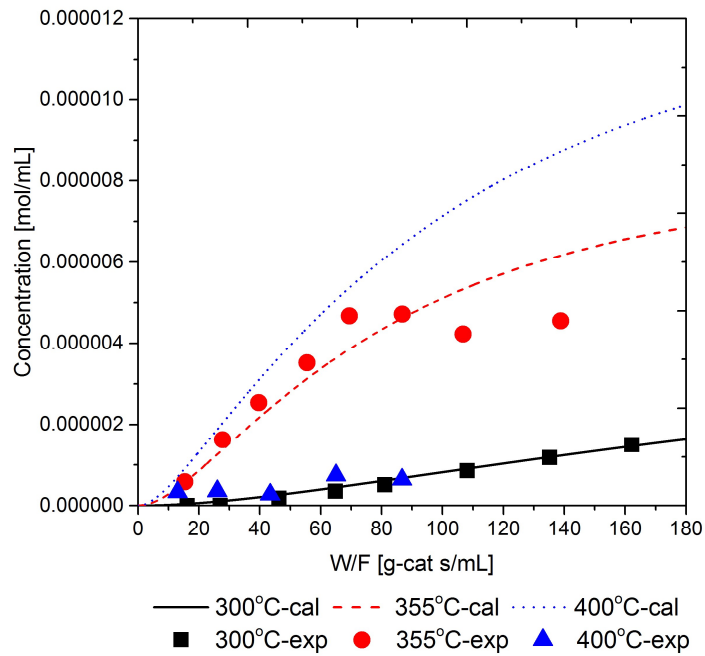


図 4.3.4 IBT 三量体の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)



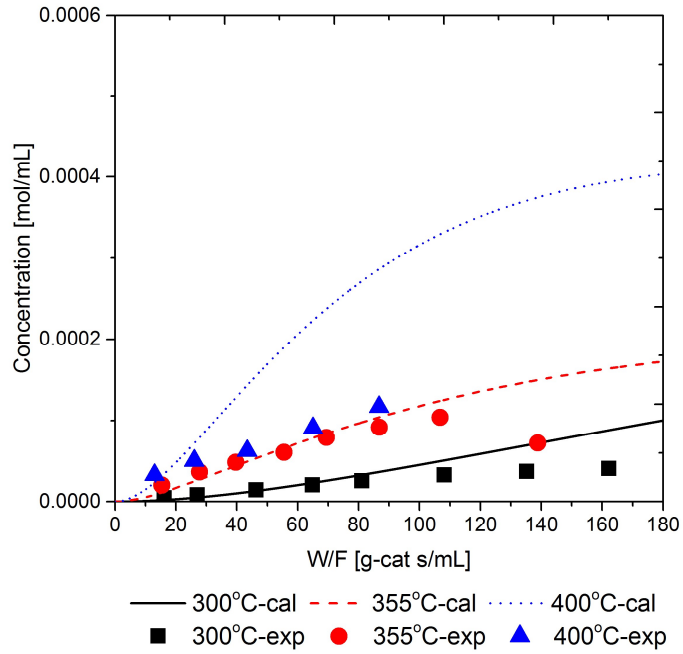


図 4.35 iso-DMHD の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

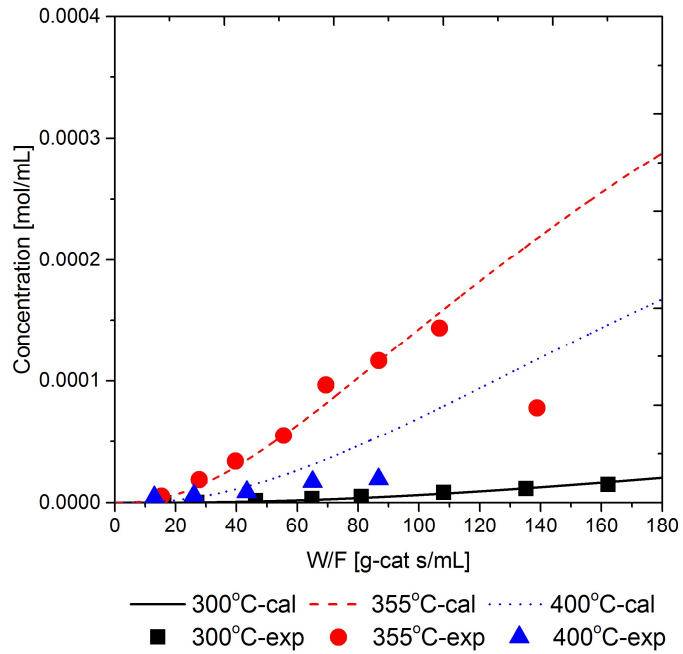


図 4.36 他の C12 物質の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

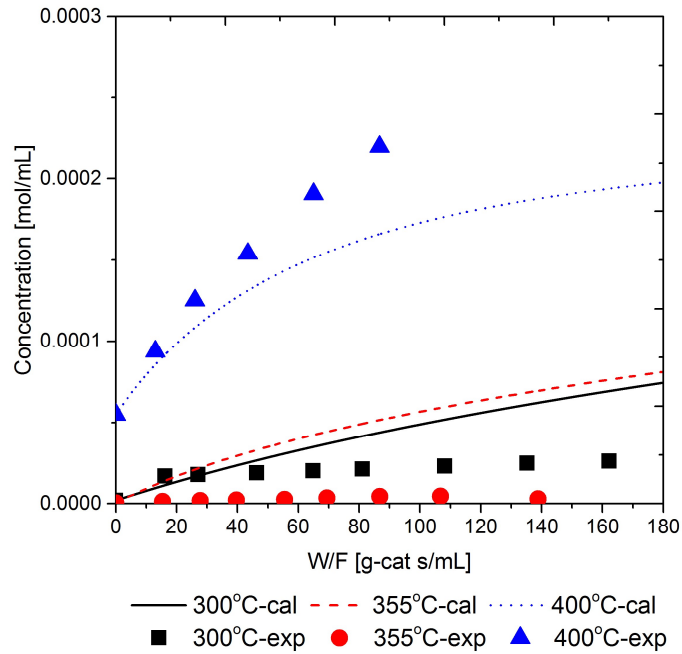


図 4.37 イソ酪酸の反応器中濃度の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

表 4.4 各温度条件で、各反応の速度定数の計算値

温度 速度 定数	300 °C	355 °C	400 °C
$k_1$	0.750	48.519	0.0438
$k_2$	12.658	10.326	8.072
$k_3$	6.625	8.208	8.191
$k_4$	0.0050	0.0113	0.0332
$k_5$	0.632	0.756	0.813
$k_6$	15.900	68.547	58.259
$k_7$	0.322	0.353	1.894
$k_1''$	0.995	18.741	0.0088
$k_2'$	0	0.0061	0.0373

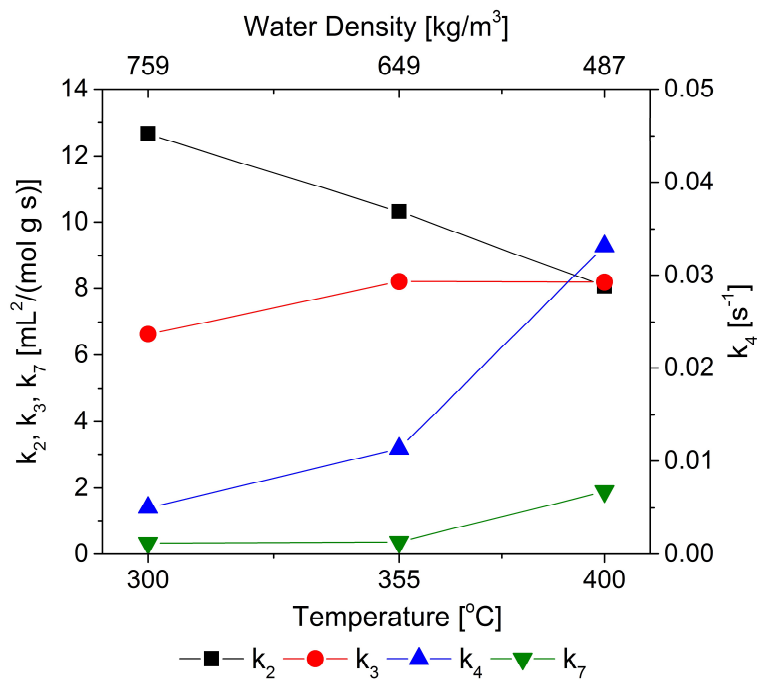


図 4.38 36 MPa 条件での反応速度定数  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_7$  の温度依存性  
 ( $k_2$ : IBT の二量化反応;  $k_3$ : Prins 反応;  
 $k_4$ : DMHD の異性化反応;  
 $k_7$ : カニッツァーロ反応)

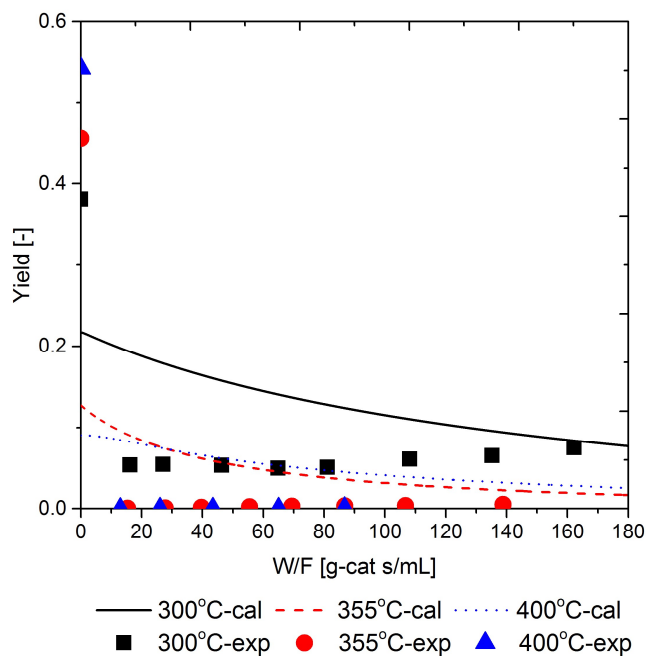


図 4.39 *tert*-ブタノールの炭素収率の実験値(-exp)と計算値(-cal)の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300–400 °C)

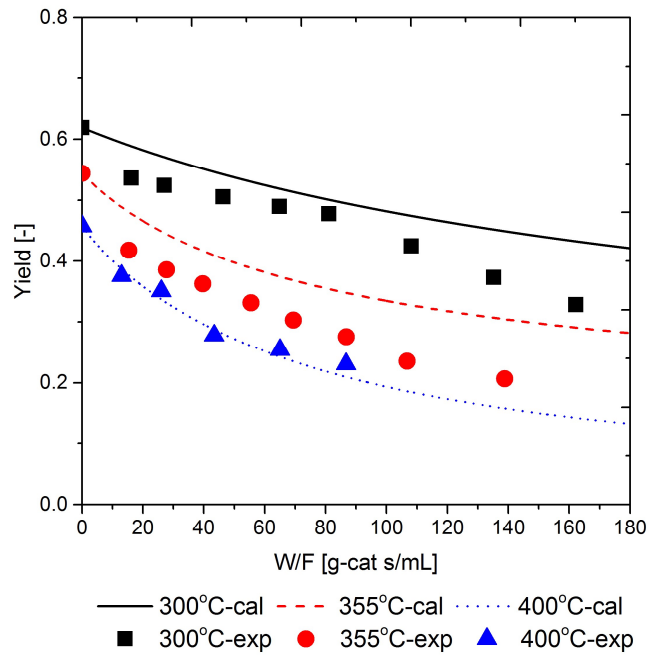


図 4.40 イソブチルアルデヒドの炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

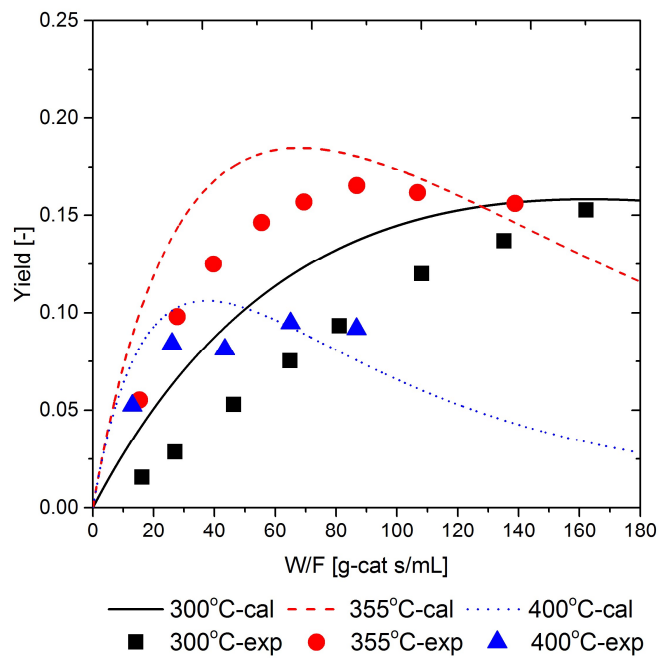


図 4.41 DMHD の炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

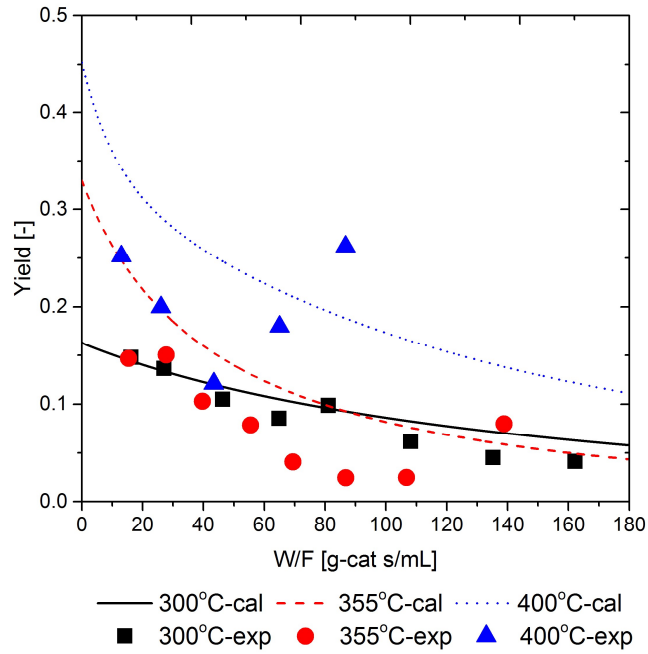


図 4. 4 2 イソブテンの炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

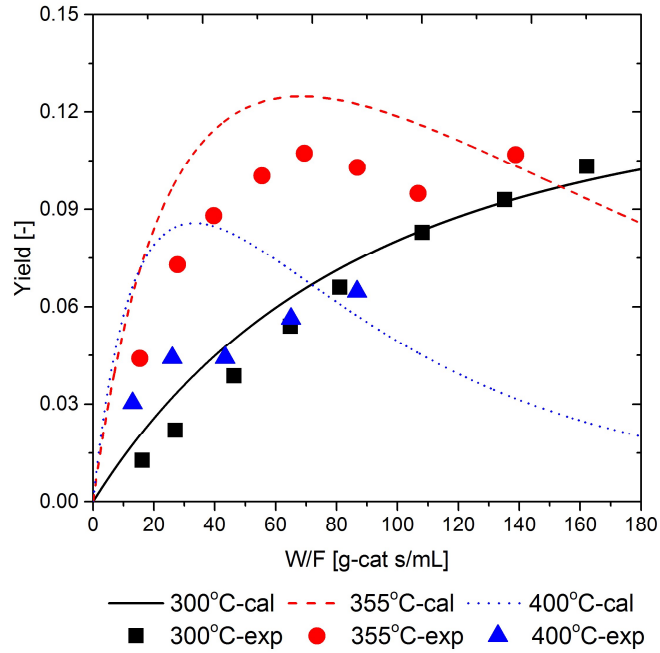


図 4. 4 3 IBT の二量体の炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

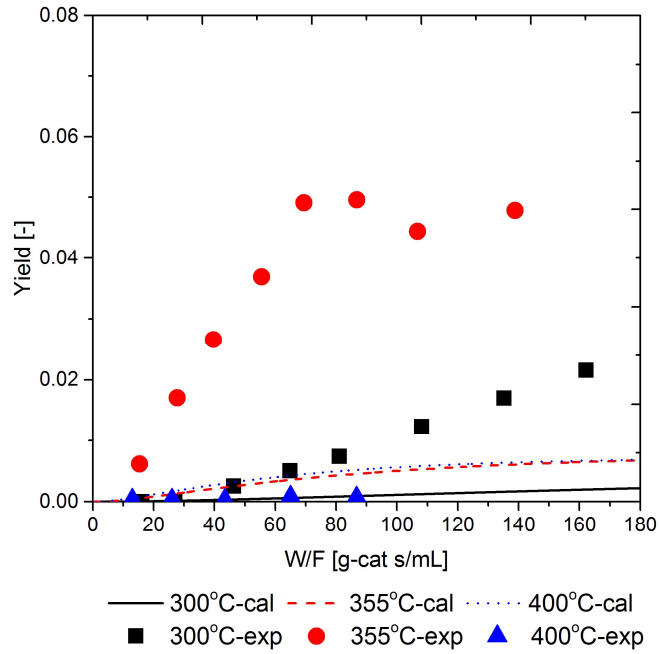


図 4.4.4 IBT 三量体の炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

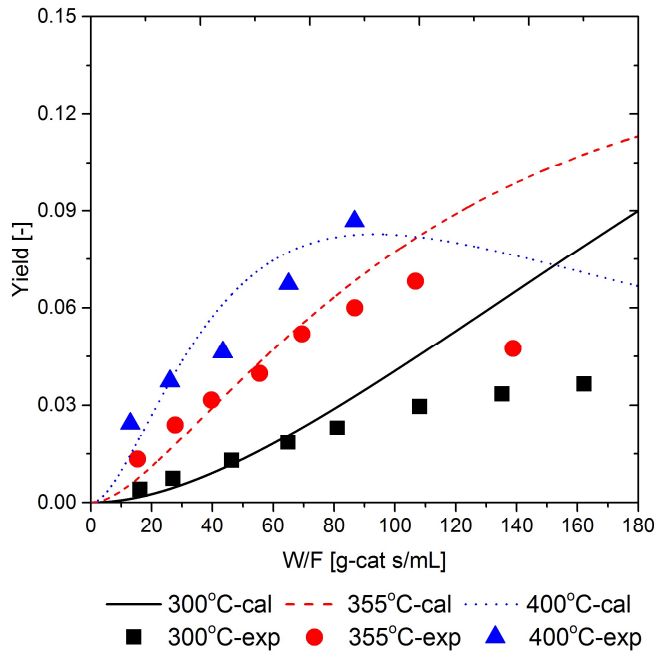


図 4.4.5 iso-DMHD の炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

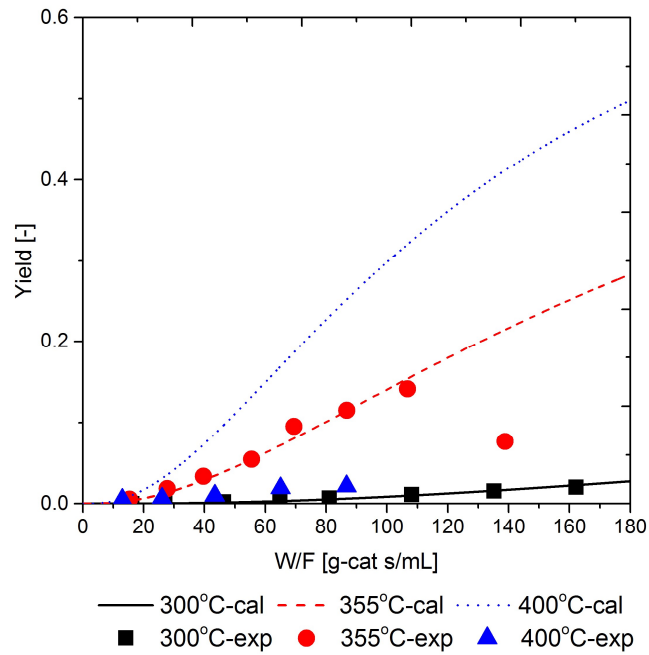


図 4.46 他の C12 物質の炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

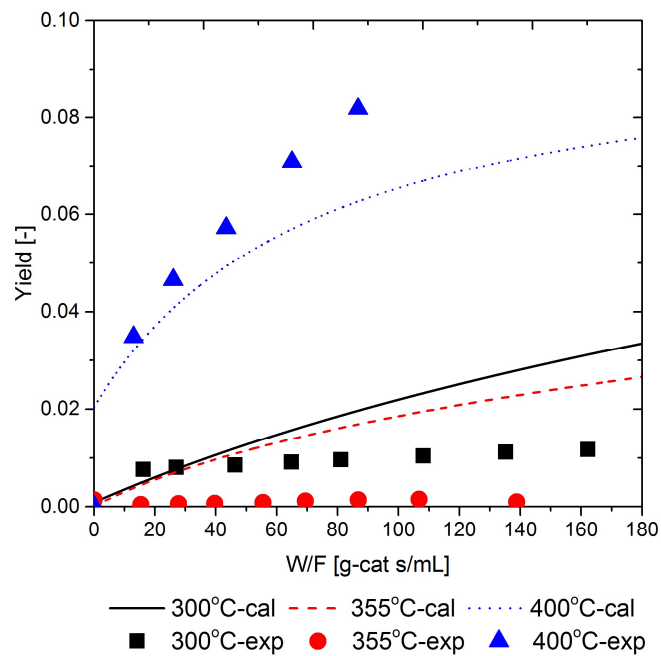


図 4.47 イソ酪酸の炭素収率の実験値 (-exp) と計算値 (-cal) の温度依存性・時間依存性 (36 MPa, 300-400 °C)

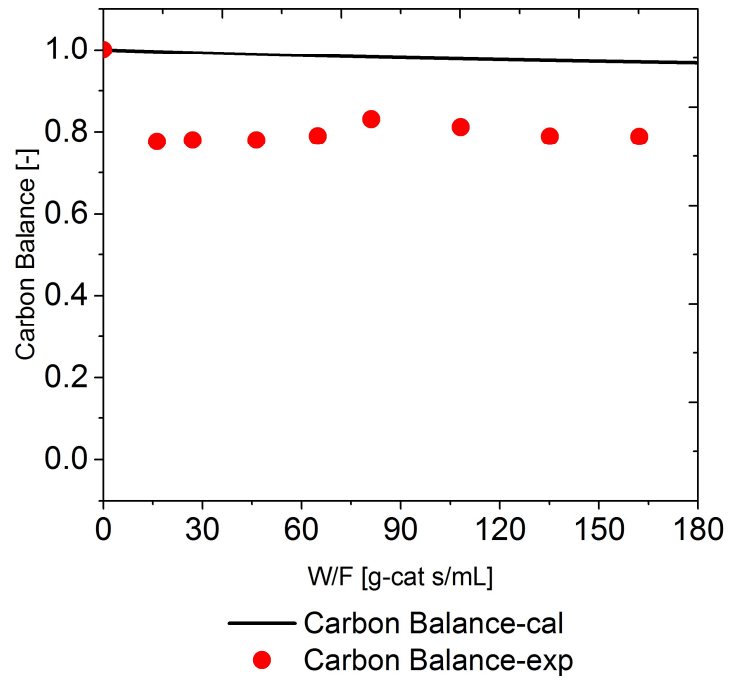


図 4.48 36 MPa, 300 °Cの条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)

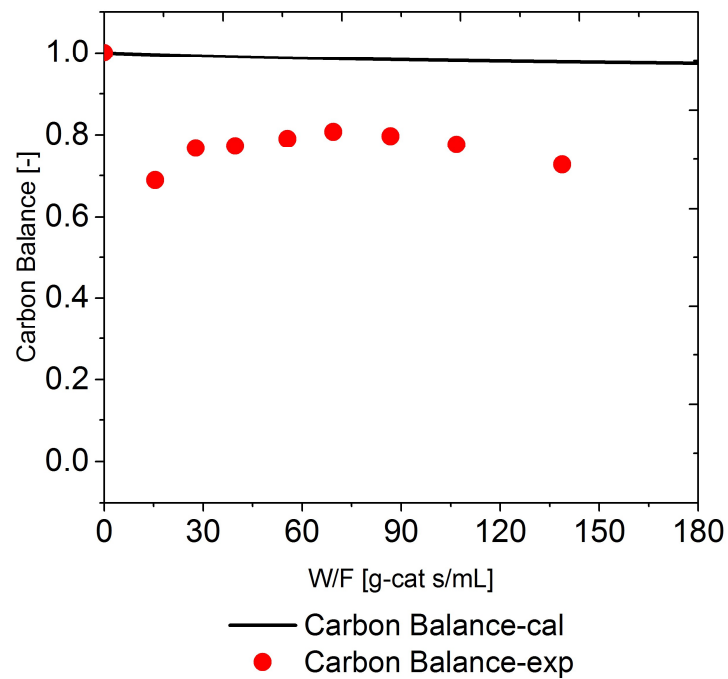


図 4.49 36 MPa, 355 °C条件での炭素バランスの計算値 (-cal) と実験値 (-exp)



## 4.4 表面吸着・解離の影響

4.3.4 での記述に、Prins 反応 ( $R_3$ ) の反応速度に対する影響が触媒表面の酸点の種類に影響する理論で完全に説明出来ない部分があるため、触媒表面吸着・解離の理論で解析を試みた。

表面吸着反応機構は主に二つある：Langmuir-Hinshewood(L-H)機構と Eley-Rideal(E-R)機構 [34] [35]。二分子の ( $A+B\rightarrow C$ ) 反応に対して、L-H 機構は反応物の A と B が活性点 ( $\square$ ) に競争的に吸着した後反応が進行し、生成物 C が生成したことを基礎理論とする。一方、E-R 機構は、二分子反応の基質 A が先に活性点 ( $\square$ ) に吸着し、ほかの相に存在する他分子 B と衝突し、反応が進行する。L-H 機構と E-R 機構の反応概念図を図 4.50 に示す。

L-H 機構に基づいて、二分子反応の過程は以下の式で表す。



生成物の生成速度は以下の式で表される。

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_{\text{reaction}} K_A K_B \Gamma^2 [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B])^2} \quad (4.21)$$

( $\Gamma$  : 吸着サイト数 (定数))

即ち、L-H 機構に従う反応の反応速度は主に速度定数 ( $k$ ) と原料分子の表面吸着の平衡定数 ( $K$ ) に依存する。

高温高压水中の反応では、特に高温、または低圧の状態、イオン積が小さくなり、一方水分子は大量に存在する。この場合に、触媒表面の酸点で、水分子が反応生成物と競争吸着が行いやすくなり、表面吸着反応に大きく寄与する反応に対する全体の反応速度の影響が大きいと考えられる。

また、E-R 機構に基づくと、二分子反応の過程は以下の式で記述される。





二分子反応の生成物の生成速度は以下の式で表される。

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_{\text{reaction}} K_A \Gamma [A][B]}{1 + K_A [A]} \quad (4.24)$$

E-R 機構についても、生成物の生成速度は吸着する分子の吸着平衡と反応の速度定数に依存する。ただし、E-R 機構に従う反応の全体の反応速度は L-H 機構に従う反応より吸着平衡定数に影響されにくいと考えられる。

本研究で用いた複合反応の中では、IBT 二量化反応 ( $R_2$ )、Prins 反応 ( $R_3$ ) が主に行う二分子反応である。これらの反応について、4.3.4 で触媒酸点の種類で説明できない部分の検討を試みた。

高温になるほど、水密度が低減し、イオン積が小さくなる。そのため、温度の上昇によって、分子の活性が高くなり、反応やすくなるはずであるが、Prins 反応 ( $R_3$ ) の速度定数の増加が顕著ではない。更に IBT 二量化反応 ( $R_2$ ) が抑制される傾向を示した。Prins 反応 ( $R_3$ ) は L-H 機構に従う反応と想定すれば、高温状態で、水分子との競争吸着が激しくなり、増加するはずの反応速度定数が表面吸着定数に大きく影響されて、反応速度定数の増加の傾向が緩やかになると考えられる。

反応速度に影響する要素は様々であるが、主に影響する要素がある。しかし、条件の変化によって、主に影響する要素が変わる可能性があると考えられる。Prins 反応の反応速度定数の温度依存性について、主に影響する要素が触媒酸点の種類から触媒表面吸着・解離になったと考えられる。

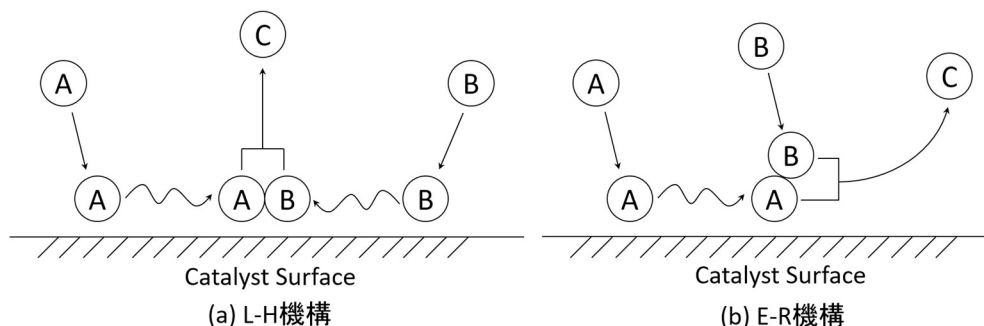


図 4.50 L-H 機構と E-R 機構の概念図

#### 4.4 触媒の安定性

本研究で用いている触媒は  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒である。触媒の構造・組成が実験の進行と共に変化すると、各条件での結果に比較に影響を与える可能性があり、反応機構の変化が正しく反映することができない。触媒自体の性質変化の影響を排除するために、触媒の活性と安定性について、検討を行った。

図 4.5 1 に示したのは実験に使用した前後の触媒の写真である。使用前の触媒が白い粒であるが、使用後の触媒は青色になった。更に、使用時間が長くなるほど、触媒の青色が深くなることを示した。これらの原因について、触媒表面に炭素析出が起きた可能性があると考えられる。炭素析出の原因は二つに分けていられる。すなわち、重合反応の繰り返しで高分子の物質になり、更に炭素化が進んで無定形炭素を経てグラファイト化する。炭素析出する機構と、一酸化炭素・有機化合物が金属炭化物を通して炭化する機構である [34]。反応の生成物の中に、組成が炭素の二重結合を持つ物質があるため、前者の機構で炭素析出が起きたと考えられる。

炭素析出の可能を検証するために、まずは示差熱・熱重量測定法 (TG-DTA) で使用前後の触媒が炭素を持つかどうかを測定した。結果は図 4.5 2 に示すように、測定開始後、使用前後の触媒の重量が共に減少したが、反応後の触媒は反応前の触媒より約 0.1% 多く減少されたことが明らかになった。この重量の変化は微量の炭素析出した証拠だと考えられる。

また、窒素吸着法 (BET) で使用前後触媒表面積の変化を測定した。結果は表 4.5 に示す。表面積が大きく変化していないことが明らかになった。

触媒の結晶構造が変化する可能性があるため、X 線回折 (XRD) 分析を行った。結果は図 4.5 3 に示す。使用前後の触媒のピークの位置は同じ、新たなピークも検出できず、触媒の構造は変化しなかったと考えられる。ただし、 $\text{NbO}_x$  も存在するはずだが、 $\text{TiO}_2$  のピークしか検出できない。この現象は Thomas Onfroy らの研究でも知られている [36]。原因について、 $\text{NbO}_x$  が触媒の表面に広く分散して、XRD の検出器に反応しなかった可能性があると考えられる。

一方、触媒の色が変化した可能性の一つとして、X 線光電子分光 (XPS) で触媒の元素の価数変化について、分析を行った。炭素、ニオブ、酸素、チタン元素の電子状態に対する分析結果は図 4.5 4～図 4.5 7 に示す。結果、反応前後の触媒サンプルに存在するニオブ、酸素、チタンの電子状態が変わっていないことが明らかになった。一方、約 290 eV に炭素のピークが新しく現れたため、炭素析出の原因だと考えられる。

以上の結果をまとめて、本研究で使用した  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒が高い構造の安定性を持っているが、炭素析出が反応に影響を与える可能性がある。ただし、超長時間に使用しない限り、

反応に対する影響は無視できると考えられる。

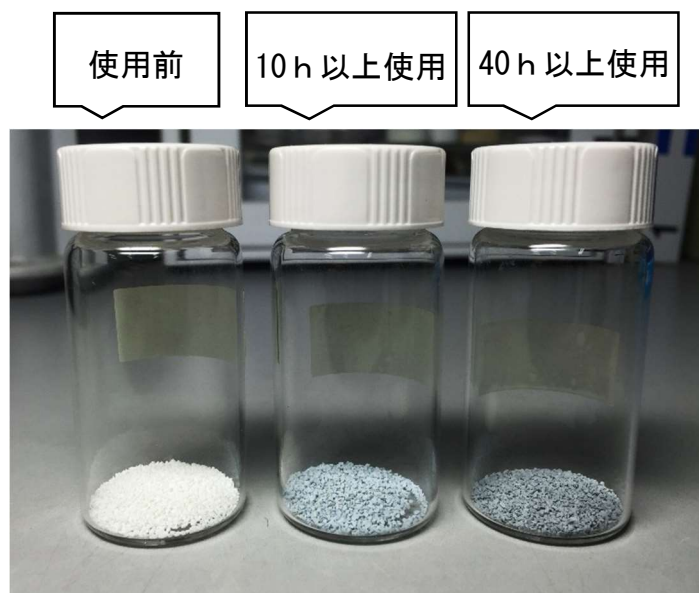


図 4.5 1 反応に使用前と使用後の触媒の変化

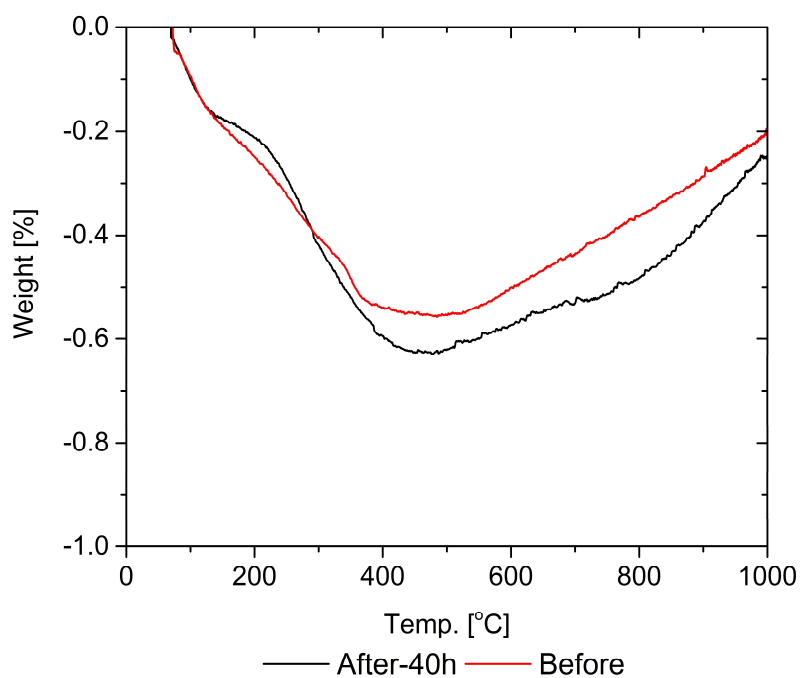


図 4.5 2 使用前後の触媒の熱重量分析 (TG) と温度の関係  
(After-40h : 40 h 使用後の触媒 ; Before : 使用前の触媒)

表 4.5 使用前後触媒比表面積の変化

サンプル	使用前	10 h 使用后	40 h 使用后
比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	47.206	46.950	47.476

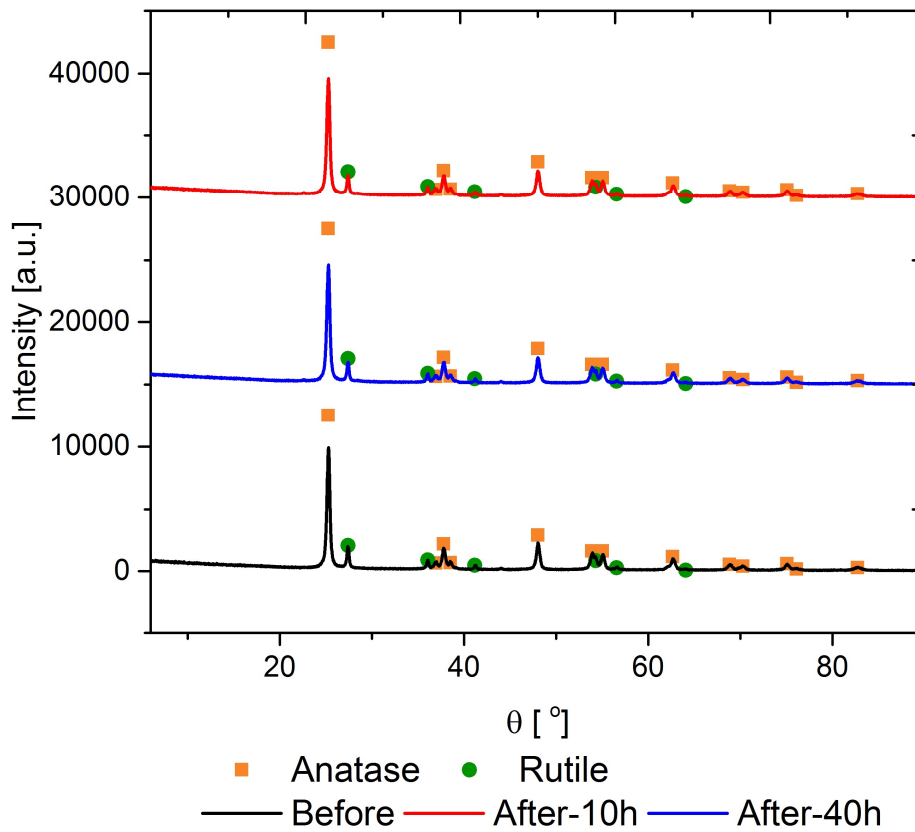


図 4.53 使用前後の触媒の XRD の分析結果

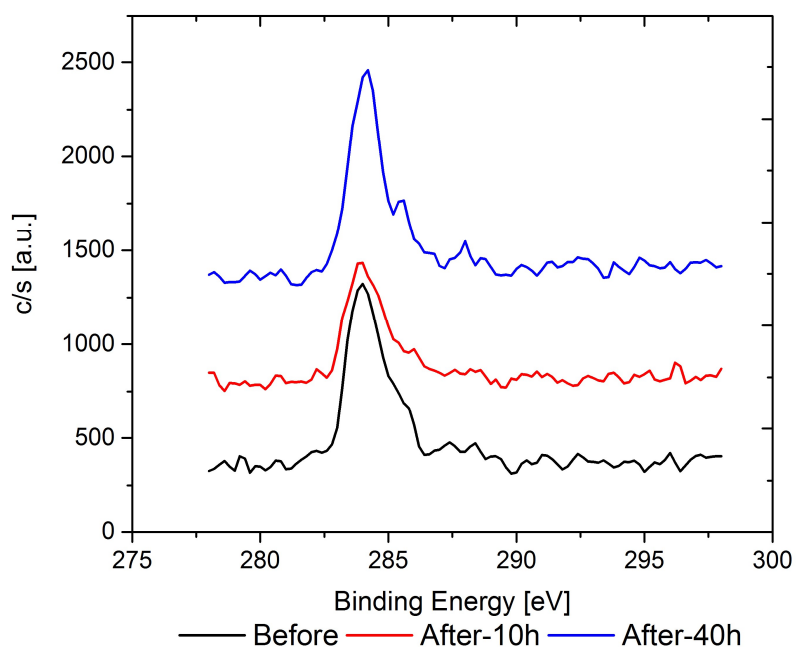


図 4.5.4 炭素 (C1s) の電子状態

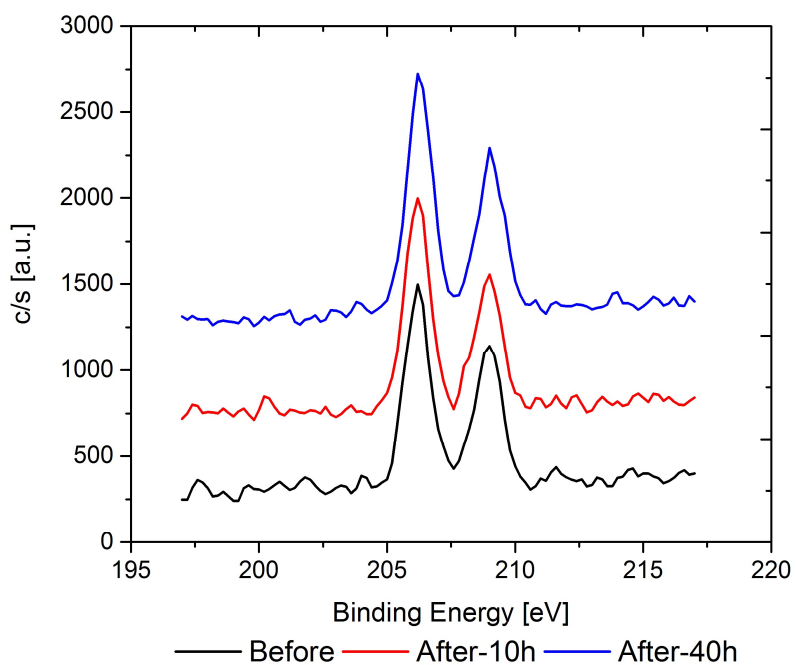


図 4.5.5 ニオブ (Nb3d) の電子状態

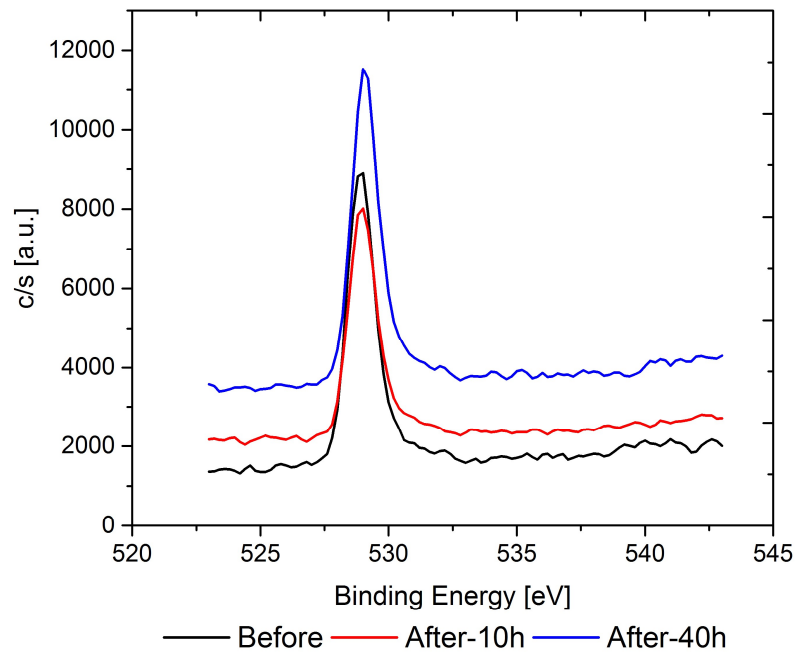


図 4.56 酸素 (1s) の電子状態

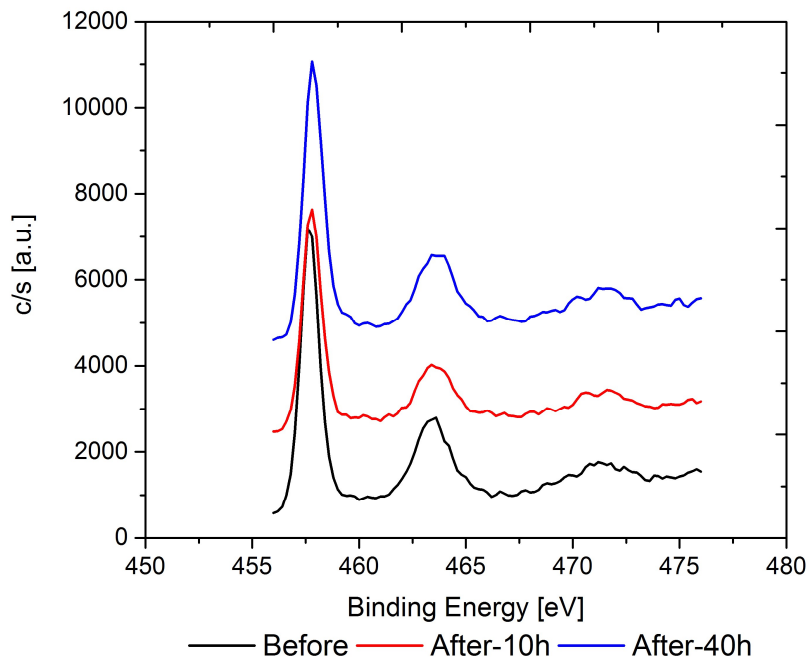


図 4.57 チタン (Ti2p3) の電子状態

## 第5章 結言

### 5.1 結果とまとめ

本研究では高温高压水中で、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ の固体酸触媒を用いて、Prins 反応を主反応とした複合反応を取り上げて、温度・圧力・接触時間などの条件を変えて、実験を行った。実験で採集したサンプルを GC-MS と GC-FID で定性と定量分析を行って、複合反応の反応経路を解析した。各条件での各物質の濃度を用いて、数値積分法を原理として、反応のシミュレーションを行って、反応速度定数を算出した。条件の変化によって反応速度定数の変化の傾向を解析し、複合反応に影響する要素とその効果について検討を行った。得られた結論を以下に述べる。

- $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  固体酸触媒表面の酸点の種類は水密度によって変化する。低水密度の条件では、主にルイス酸点として存在する。高水密度の条件では、主にブレンステッド酸点として働く。
- 触媒表面の酸点の種類が変化すると、同じ反応に対する促進効果が変化する。特に、複合反応に存在する様々な反応に対する効果が異なるため、生成物の収率が大きく変化する。反応速度、または生成物の収率をコントロールする可能性を示した。
- 反応に影響する要素は固体酸触媒表面の酸点の種類だけでなく、反応温度、水の物性変化、触媒表面の吸着・解離の過程なども共に影響していると考えられる。ただし、影響する効果の強さによって、反応速度定数の変化傾向の表現は異なる。
- 本研究で用いた  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  固体酸触媒は高い構造の安定性を表した。しかし、炭素析出が起きるため、長時間の使用に効果が下がる可能性がある。

本研究は主に高温高压水中の複合反応に対する触媒効果について解析を行って、基礎的な制御の知見を得た。この触媒の酸点の種類が変化するという理論については、最初は富田ら [17]、秋月ら [18]の研究で提案したものであり、単純な反応を用いて検討が行われている。本研究ではこの理論が複合反応に対する初めての検討であり、複合反応にも適用できることを証明した。更に、触媒表面の酸点の種類によって、異なる反応に対する反応促進効果が異なることを示し、反応を制御する可能性が示唆された。また、ブレンステッド酸点とル



イス酸点を持っている触媒について、この理論は適用できる可能性が高いと考えられる。勿論、具体的な反応について、更なる実験と検討が必要とされ、触媒の種類が変わると、現象は変化する可能性があると考えられる。

## 5.2 今後の展望

本研究では高温高压水中の固体酸触媒表面の酸点の種類の変化によって、反応に対する促進効果が異なることを明らかにした。これにより、高温高压水中の複合反応の制御に対する基礎的な知見を得た。酸点の種類以外にも、触媒表面の吸着・解離の効果が主な影響要素になる可能性を示した。また、水の溶媒効果の影響も無視できないと考えられる。以上のような影響について更なる検討を行えば、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] D. P. Fernández, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. Levelt Sengers, and R. C. Williams, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1125 (1997).
- [2] A. V. Bandura and S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 15 (2006).
- [3] 環境安全研究センター - 柏, <http://www.esc.u-tokyo.ac.jp/kashiwa/>, 2017年2月22日アクセス
- [4] C. Crittendon and E. J. Parsons, *Organometallics* **13**, 2587 (1994).
- [5] X. Xu and M. J. Antal, *AIChE J.* **40**, 1524 (1994).
- [6] M. J. Antal, M. Carlsson, X. Xu, and D. G. M. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 3820 (1998).
- [7] N. Akiya and P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1822 (2001).
- [8] A. R. Katritzky, S. M. Allin, and M. Siskin, *Acc. Chem. Res.* **29**, 399 (1996).
- [9] M. B. Korzenski and J. W. Kolis, *Science (80-. )*. **38**, 5611 (1997).
- [10] Y. Harano, H. Sato, and F. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2289 (2000).
- [11] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, and M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1908 (2000).
- [12] C. M. Comisar and P. E. Savage, *Green Chem.* **7**, 800 (2005).
- [13] B. Kuhlmann, E. M. Arnett, and M. Siskin, *J. Org. Chem.* 3098 (1999).
- [14] M. Siskin, A. R. Katritzky, and M. Balasubramanian, *Fuel* **72**, 1435 (1993).
- [15] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, and M. J. Antal, *Fuel* **66**, 1364 (1987).
- [16] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, and M. Shirai, *ACS Catal.* **1**, 67 (2011).
- [17] K. Tomita and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 2345 (2004).
- [18] M. Akizuki, K. Tomita, and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids* **56**, 14 (2011).
- [19] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J. L. G. Fierro, and M. Ojeda, *Catal. Today* **192**, 136 (2012).
- [20] J. M. Jehng and I. E. Wachs, *Catal. Today* **8**, 37 (1990).
- [21] L. Stephenson and M. Orfanopoulos, *J. Org. Chem.* **1014**, 2200 (1981).
- [22] B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.* **13**, 426 (1980).
- [23] H. Wang, Z. Liu, C. Sun, and G. Wang, *Catal. Today* **93–95**, 425 (2004).
- [24] D. Fang, C. mei Jiao, H. bin Zhang, and B. hua Ji, *J. Ind. Eng. Chem.* **16**, 233 (2010).
- [25] E. A. Crane and K. A. Scheidt, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 8316 (2010).

- [26] M. Akizuki, K. Sano, and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids* **113**, 158 (2016).
- [27] J. E. Callen, *Gas Chromatography* (Academic Press, 1994).
- [28] 日本分析化学学会ガスクロマトグラフィ研究懇親会, *ガスクロ自由自在Q&A 分離・検出編* (2009).
- [29] J. C. Thermodynamics, G. I. Egorov, and D. M. Makarov, *J. Chem. Thermodyn.* **43**, 430 (2011).
- [30] J. Nayak, M. Aralaguppi, B. V. Naidu, and T. Aminabhavi, *J. Chem. Eng. Data* **49**, 468 (2004).
- [31] T. Moriya and H. Enomoto, *Polym. Degrad. Stab.* **65**, 373 (1999).
- [32] Y. Nagai, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *Chem. Lett.* **32**, 310 (2003).
- [33] K.P.C.Vollhardt, *ボルハルト・シュアー現代有機科学 (第4版) [上]* (化学同人, 1996).
- [34] 御園生 誠, *触媒化学 第2版* (丸善株式会社, 2009).
- [35] 幸田清一郎, *大学院講義 物理化学 第2版* (東京化学同人, 2011).
- [36] T. ONFROY, G. CLET, S. BUKALLAH, T. VISSER, and M. HOUALLA, *Appl. Catal. A Gen.* **298**, 80 (2006).

## 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、2015年4月から2017年2月までの約二年間の研究成果をまとめたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々にお世話になりました。

指導教員の大島義人教授は、外国人である私に対して、いつも親切に話を掛けてくれる一方、研究に対する厳しく姿勢を見せていただき、化学工学の経験が浅い私にとって大変勉強になりました。厚く御礼申し上げます。大友順一郎准教授は、研究室の合同ゼミで異なる分野からの意見を頂いて、勉強し続けるべきと意識をしました。副査面談を担当して頂いた吉田好邦教授には、修士一年での授業で面倒を見ていただき、修士論文に関しても丁寧なご指導をいただきました。大島研究室の秋月信助教から研究テーマの相談から、装置の使い方まで色々面倒を見ていただき、有機合成に関する豊富な知識と高い技術力を持っており、研究に対する真剣な姿勢は非常に印象的です。深く感謝いたします。環境安全センターの布浦鉄兵准教授と澤井理助教にはGC-MSに使用に関する色々面倒を見ていただきました。厚く御礼申し上げます。また、物性研究所の矢島健助教にXRDの使用に関して大変お世話になりました。

大島・大友研究室の先輩、同期、後輩にも大変お世話になりました。下田絵里子さんと横哲さんは研究と生活上色々相談に乗ってくれました。同期の井上拓紀さん、升川駿さん、斎藤佑耶さん、中村剛久さん、岡村晋太郎さん、松本栄祐さん、月村玲菜さん、佐々木栞さん、味谷和之さん、松岡修平さんが外国人の私に親切に接してくれて、楽しい修士生活を送ることができました。皆さんに心から感謝します。

本修士論文は多くの方々からのサポートによって完成させました。ありがとうございました。

2017年2月23日

単 听