

酸による被毒現象を利用した 高温高压水中で固体触媒が示す塩基性の新規評価手法の開発

2019年3月修了 環境システム学専攻 47-176671 高橋侑佳
指導教員: 大島義人 教授

Keywords: hot compressed water, solid base catalyst, organic reaction, acid poisoning

【緒言】

有機反応は医薬品や化成品の製造過程で重要な役割を担っている。有機反応は有機物が溶解可能な有機溶媒中で行われることが多い。しかし有機溶媒は環境や生体に有害なものが多いため、今後の化学工業には環境への負荷低減を目標とした毒性の低い有機溶媒への転換もしくは脱有機溶媒化の技術が重要となる。代替溶媒として期待されるものの1つに高温高压水がある。高温高压水は常温常圧下の水とは異なり誘電率が低い、イオン積が高い、拡散係数が大きい等、特徴的な性質をもつ。特に低誘電率であることは水が有機物を溶解できることを示し、また高イオン積であることは酸・塩基により促進される有機反応に対して有利に作用するため、高温高压水は環境負荷の小さい有機反応場として利用が期待される。

高温高压条件の高速な反応のより高度な反応制御実現に向け、触媒を利用した研究が行われている。特に回収が容易で繰り返し使用可能な固体酸・塩基触媒の使用は、高温高压水と組み合わせることで、環境負荷の小さい有機反応の構築が期待でき、バイオマス変換に関する研究が多数あるほか、有機合成分野や廃液処理分野等にも応用可能性が見出されている^[1]。

しかし、高温高压水の存在下では、固体触媒の周囲に多数存在する水分子によって反応基質の吸着機構が変化する^[2]。また、固体触媒の活性点上で吸着解離する水分子が増えることにより高密度条件では活性点の種類が変化する^[3]。これらのように、気相中とは異なる表面性質をもつ報告がなされており、高度な反応制御を実現するには高温高压水が固体酸・塩基触媒の触媒能に及ぼす影響について解明する必要がある。しかし、固体触媒の酸・塩基性質を測定する既存の方法は、高温高压条件下での測定が困難である問題や、気相中や真空中での測定であるため溶媒の影響を考慮できない。高温高压水中では、循環型吸着実験装置を用いて固体酸触媒の酸量の定量を試みた研究もあるが、検討は不十分である^[4]。そこで高温高压水中の固体塩基触媒能を解明するには反応場と同様の条件で評価できる新たな手法が必要である。

【研究目的】

本研究では、有機合成分野で有用な固体触媒がもつ塩基性に注目し、高温高压水中での固体塩基性質の新規評価手法の開発を目的とした。方法としては、触媒表面性質を調査する代表的な手法である吸着現象を利用した手法を用いた。固体塩基触媒表面には、塩基として作用する塩基点が多数存在し、その周囲に酸が存在すると、酸が触媒の塩基点に吸着する被毒現象が起きる。本研究では酸を添加し、その酸が吸着する量と塩基点の量には相関があることを用いて塩基性質の解明を試みた。塩基で触媒されるモデル反応の速度を用い、被毒状態を観察する評価手法を用いた検討について報告する。

【実験方法】

本研究では、Fig.1 に示す固定床型流通式反応器を使用した。触媒管には、粒径 0.3~0.5 mm に成形し、高温高压水で前処理した固体塩基触媒 $Mg(OH)_2$ を充填した。無触媒条件の場合は、SUS304 のビーズを充填した触媒管を用いた。モデル反応として選択した有機反応は、アセトニルアセトンの環化反応である。反応式を Scheme1 に示した。この反応は、酸触媒効果と塩基触媒効果で生成物が異なる特徴をもつ。反応条件

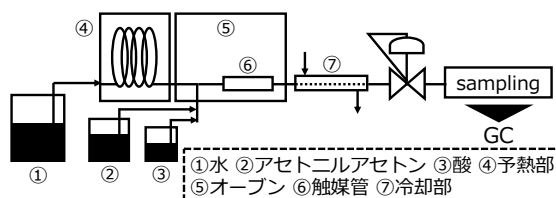
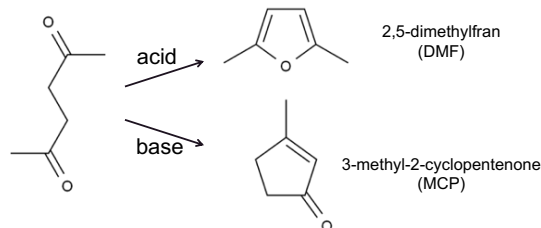


Fig.1 固定床型流通式反応器の概略



Scheme 1 アセトニルアセトン環化反応

は温度 380°C、圧力 30 MPa で実施した。また、触媒を用いた実験においては、反応時間の指標として触媒重量を体積流量で割った W/F を用いた。分析方法については、生成物の定性・定量には水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフィー(GC-FID)を、触媒の結晶構造の同定には X 線構造解析装置(XRD)、水中への溶出金属の定量には誘導結合高周波プラズマ発光分光分析(ICP)、比表面積の測定には BET 比表面積測定装置を使用した。

【結果と考察】

(1) 使用前後の触媒の分析

触媒の結晶構造は反応前後で結晶構造は変わらず、 $Mg(OH)_2$ であることが確認された。また水中への Mg^{2+} の溶解については、6 時間の実験では触媒の消失量は約 3 mol% に留まることを確認した。触媒は、反応中に大幅な比表面積低下が起こることを防ぐため、実験条件よりも高温である 400°C の高温高压水で前処理を行った。BET 法で測定した比表面積は、反応前では 14.5 m^2/g 、反応後では 12.3 m^2/g と減少したが、大きくは変化せず実験への影響は小さいと考えられる。

(2) 無触媒条件での反応

無触媒条件でアセトニルアセトン環化反応がどの程度進行するのかを確認する実験を行ったところ、380°C、30 MPa の条件では無触媒条件下で反応は起こらず、被毒物質である酸を添加した条件においても反応は起こらなかった。よって、無触媒条件や添加酸の影響を無視することができ、反応は固体触媒効果によってのみ進行することを確認した。

(3) 固体触媒反応への酸添加の影響

アセトニルアセトン環化反応を固体触媒 $Mg(OH)_2$ の存在下で行った。反応生成物は、塩基触媒反応によってのみ生成する 3-メチル-2-シクロペンテノン(MCP)であった。酸触媒生成物である 2,5-ジメチルフランは生成しなかった。これは、 $Mg(OH)_2$ が酸触媒としての作用を全く持たない、もしくは 2,5-ジメチルフランは高温高压水中で平衡が反応物側に傾いていることを示している。いずれにしても、本研究で注目するのは塩基性質であるため、塩基触媒反応による生成物である MCP に注目した解析を行うこととした。また、アセトニルアセトンの環化反応は今回の条件では生成物が MCP のみであったこと、反応速度が反応基質濃度によらず一定だったことから、1 次反応であるとして解析した。解析に用いた反応速度定数算出の式を以下に示す。

$$k = \frac{-\ln(1-Y)}{W/F} \quad \dots (1)$$

(k : 反応速度定数 [$m^3/kg \text{ s}$], Y : MCP 収率 [-],
 W : 触媒重量 [kg], F : 体積流量 [m^3/s])

反応装置に供給する酸濃度を変更した実験を行い、反応速度定数の酸濃度依存性を検討した結果について記述する。実験手順としては、Fig.2 に示すように段階的に酸供給濃度を調整した。被毒物質として、高温高压水中で安定な酸である酢酸と安息香酸の 2 種類の酸を用いた。Fig.3 に、MCP 収率の酢酸濃度依存性のグラフを示した。酸の添加により収率が減少している。被毒によって塩基作用が小さくなったと考えられる。酸添加実験後の収率が低い理由については、触媒比表面積の減少や、酸の供給を止めても触媒塩基点に強く吸着し脱離しない酸が影響していることが考えられる。本研究のように、添加した酸の影響を検討するデータが必要な場合、酸の影響を全く受けない実験データとの比較が必要になるため、以後議論する添加酸濃度ゼロの条件には、実験前後で 2 つあるデータのうち実験開始時のデータのみを用いた解析を行った。

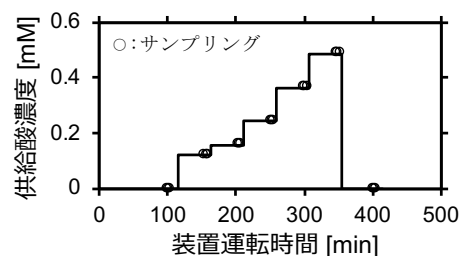


Fig.2 サンプルングのタイミング

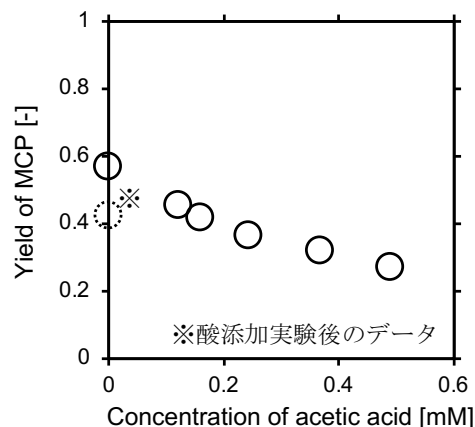


Fig.3 MCP 収率の酢酸濃度依存性 (380°C, 30 MPa, $Mg(OH)_2$ 触媒)

Fig.4 には、反応速度定数の酸濃度依存性を酢酸の条件と安息香酸の条件で比較するグラフを示した。酢酸、安息香酸の両条件で、酸濃度の増加に伴い反応速度定数は減少した。添加した酸が塩基点に吸着し、触媒性能が低下したため反応の進行が遅くなったと考えられる。また、酢酸と安息香酸では、安息香酸の方が速度の低下がより大きいという違いが見られた。

反応速度定数の違いが、添加した酸の影響と解離したプロトンの影響のどちらであるかを検討するために、反応速度定数をプロトン濃度で整理した解析を行った。実験条件の 380°C、30 MPa の水中では、酢酸と安息香酸の pK_a はそれぞれ 7.24、6.91 である^[5,6]ことを踏まえ、それぞれの条件でのプロトン濃度を算出し、**Fig.4** の横軸を高温高压水中のプロトン濃度に置き換えたグラフを **Fig.5** に示した。酢酸と安息香酸のそれぞれの結果で、反応速度定数の違いはほとんど現れなかったことから、酢酸と安息香酸の添加によって見られた違いは、プロトン濃度の変化によるものと考えられる。よって、酸の添加によって触媒に作用するのは酸から解離したプロトンであることが示唆された。プロトンが触媒表面に吸着することで起こる被毒現象により、反応の進行が妨げられている可能性が高い。

(4) 焼成温度の異なる触媒を用いた検討

一般的には、触媒の焼成温度によって触媒の比表面積や塩基性強度は異なる^[7]。600°Cと800°Cで焼成を行った $Mg(OH)_2$ 触媒を用いた場合の反応速度定数のプロトン濃度依存性のグラフを **Fig.6** に示す。比表面積が 11.4 m^2/g の 800°Cで焼成した触媒は、比表面積が 14.5 m^2/g の 600°Cで焼成した触媒と比較して添加酸濃度増加による反応速度定数の低下が小さかった。これは添加酸の影響を受けにくいことを示している。焼成温度の違いによる触媒の塩基性質の違いが現れていると考えられる。

(5) 吸着モデル式を用いた解析

添加した酸による被毒によって、触媒活性の低下が見られた。この現象を塩基性質と結びつける方法について記述する。吸着モデル式を実験で得られたデータに適用するために、添加した酸は塩基点にのみ吸着している、被毒による触媒反応速度の低下は表面に吸着した酸の量に比例するとして解析を行った。吸着等温線を描くと、**Fig.7** のようになった。横軸は酸濃度、縦軸は吸着量に比例すると考えられる反応速度の低下分である。この濃度範囲では、典型的な化学吸着で見られる I 型吸着等温線(IUPAC の分類)となった。吸着を説明するモデル式は各種存在するが、液相吸着に適用されるものとしては、Langmuir 式や Freundlich 式が有名である。本研究では、より相関係数の高い結果が得られている

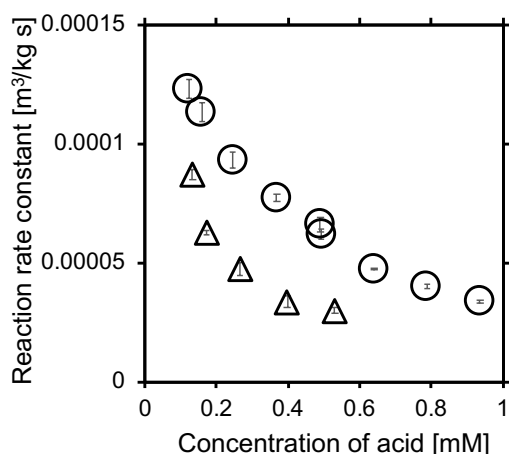


Fig.4 反応速度定数の酸濃度依存性 (○: 酢酸, △: 安息香酸)

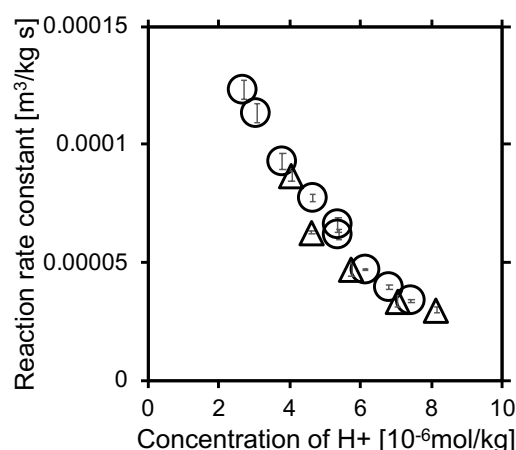


Fig.5 反応速度定数の H^+ 濃度依存性 (○: 酢酸, △: 安息香酸)

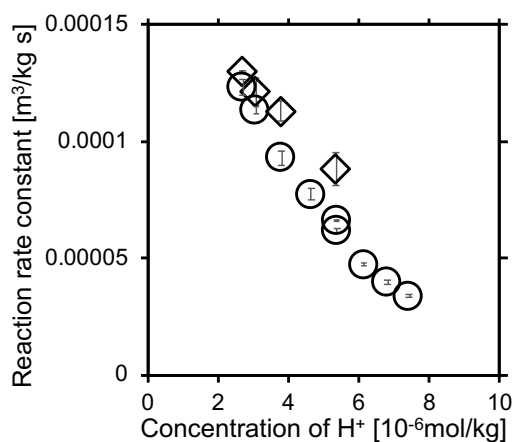


Fig.6 反応速度定数の H^+ 濃度依存性 (○: 600°C焼成, ◇: 800°C焼成)

Freundlich 式を用いた解析を行った。解析には、次に示すような式に変形した Freundlich 式を用いた。

$$\ln n = \ln a + \frac{1}{u} \ln C \quad \dots (2)$$

(n : 吸着量, a, u : 吸着定数, C : 平衡濃度)

焼成温度の異なる触媒での実験を解析した結果、Fig.8 のようなプロットが得られた。横軸は $\ln C$ 、縦軸は吸着量に比例すると考えられる反応速度の低下分の対数値を示す。 a は酸と触媒の親和力および吸着容量の指標となる定数、 u は酸と触媒の親和力の指標となる定数である。まず a について、600°C 焼成では $a = 1570$ 、800°C 焼成では $a = 11$ という値を得た。これは 800°C 焼成触媒の方が塩基量が少ないことを示しており、比表面積の大小関係を考えると、この大小関係は妥当だと考えられる。しかし、600°C 焼成の触媒のデータは高濃度域まで検討できているため、定量性は高いと考えられるが、800°C 焼成の触媒のデータは点数が少ない。高濃度域での検討を行うことで、より正確に吸着定数 a を算出できると考えられる。

一方 u について、600°C 焼成では $u = 0.72$ 、800°C 焼成では $u = 1.03$ という値を得た。これは 800°C 焼成触媒の方が酸との相互作用が強い、つまり塩基強度が強いことを示している可能性がある。気相中での検討では、より高温での焼成により MgO の塩基強度が高まったという報告があり^[7]、実験結果はこの傾向と一致した。

【結言】

本研究では、高温高压水中でアセトニルアセトンの環化反応をモデルとし、固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の塩基点に酸が吸着する現象を用いて、反応条件下での表面性質評価手法の開発を行った。酸濃度の増大に伴い触媒反応速度は低下し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ がプロトンによって被毒されることを示した。また、実験データの定量的な解析手法として Freundlich 式を用いた検討を行った。反応速度の低下と添加酸濃度の関係を吸着モデル式によって結びつけた解析により、表面塩基点の量や強度に関する知見が得られることが示唆された。

最近の触媒研究は、実在に近い環境下で反応が進行する表面を直接観測するオペランド観測が重要視されるようになってきている^[8]。高温高压水中でも、その場でしか現れない触媒特性があるため、その場で触媒がどう作用するか調査が重要である。本研究では塩基触媒反応を取り上げたが、被毒物質として塩基分子を選択し同様の実験を行うことで、触媒の酸性質の評価にも応用可能だと考えられる。有機合成反応に重要な役割をもつ酸・塩基性質を高温高压水中という反応条件下で評価できる本手法は、水または反応条件が及ぼす固体触媒表面性質への影響を解明するための一助となると期待される。

(参考文献)

- [1] Akizuki M. and Oshima Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 5495–5506 (2018) [2] Akizuki M. et al., *J. Supercrit. Fluids.*, **84**, 36–42 (2013) [3] 中井佑輔, 東京大学大学院修士論文 (2016) [4] 井上拓紀, 東京大学大学院修士論文 (2017) [5] Sue K., *J. Chem. Eng. Data* **48**, 1081–1084 (2003) [6] Sue K. et al., *J. Chem. Eng. Data* **55**, 4823–4826 (2010) [7] Ono Y. and Hattori H., Tokyo Institute of Technology Press (2011) [8] Hendriksen B. L. M. and Frenken J. W. M., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 046101 (2002)

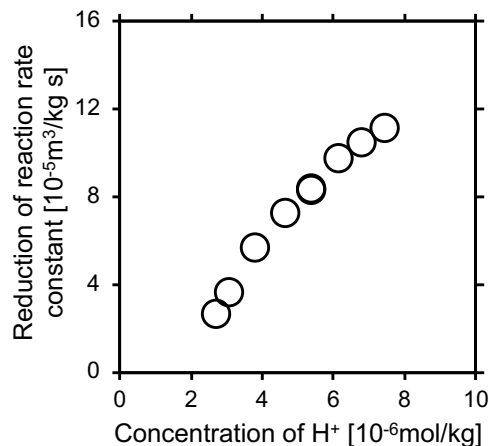


Fig.7 吸着等温線(酢酸, 600°C 焼成)

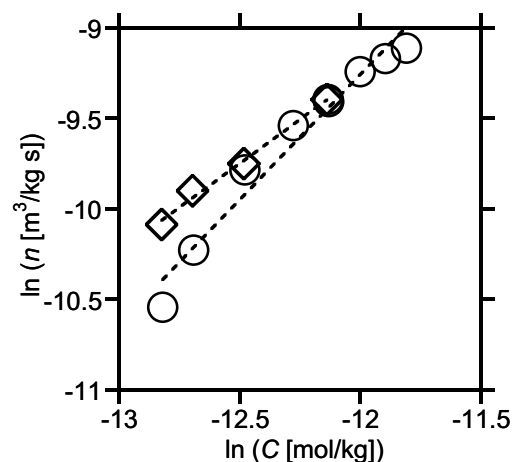


Fig.8 Freundlich 式による解析
(○: 600°C 焼成, ◇: 800°C 焼成)