

# 高温高压水中におけるアミド加水分解反応に対する 均一反応および表面反応の寄与の検討

2016年3月修了予定 環境システム学専攻 146687 藤岡奈々恵  
指導教員: 大島 義人 教授

Keywords: Hot compressed water, Kinetics, Hydrolysis of amide

## 1. 緒言

高温高压水は、超臨界状態 (374 °C、22.1 MPa 以上) およびその近傍 (亜臨界) における水のことを指し、**図 1** に示すように、温度と圧力の調節によって、水密度やイオン積を制御することができる。このような物性の変化により、亜臨界・超臨界水自体が酸塩基触媒効果を示す例が報告されており、その理由として、亜臨界域の高イオン積による酸塩基濃度の増加や、超臨界域において水素結合が特異的に解離することによる酸塩基触媒効果[1]、また水分子が遷移状態に関与することによる反応促進効果[2]などが報告されている。これまでに、これらの特徴を利用した廃液処理[3]や、ポリマーのモノマー化[4, 5]、有機合成[1]等の数多くの研究報告がなされている。

このような高温高压水を利用したプロセスの開発においては、反応速度や反応機構を明らかにするための実験的な検討が不可欠である。ここで、これらの基礎的な実験では反応器に Ni 基合金や Fe 基合金が使われており、特に SUS316 は比較的安価な反応器材料として知られている。これら金属材料を用いた反応器の場合、反応器表面に存在する金属または金属酸化物が触媒効果を表す効果が報告されており、例えば、酢酸[6]やアンモニア[7]の超臨界水酸化反応は管壁効果によって反応が促進されることが報告されている。酸塩基触媒反応である加水分解反応 (200 °C) については管壁効果の影響を受けないとする既往の報告[8]もあるが、超臨界水中の管壁効果の検討は十分になされておらず、また水のイオン積が大きい条件では反応管からの金属種の溶出なども予想されるため、高温高压水の基礎的な反応について速度論的に検討する際には、管壁効果の影響を十分に考慮して考察する必要がある。

これらの背景を踏まえ、本研究ではアミドの加水分解反応の速度論的検討を行った。加水分解反応は一般的な有機反応であり、エステルのようなカルボン酸誘導体について多く研究されている。例えばエステルの加水分解反応では生成物に酸ができるため、生成物との自触媒反応で進むといった報告[2]がなされている。これに対し、アミドの加水分解反応に関する報告例は少なく、一般的にエステルより高温にする必要があり、また酸や塩基触媒が必要であるとされているが、一方で高温高压水では無触媒でも反応が進むという報告[8]もなされている。このように、アミドの加水分解反応に関する速度論的検討は十分に行われておらず、均一反応と表面反応が反応にどのように寄与し、またそれぞれどのような機構で進行するかについては未解明な点が多い。

## 2. 研究目的

本研究では、均一反応と表面反応が高温高压水中のアミド加水分解反応の速度に与える影響を明らかにし、それぞれの反応機構について考察することを目的とした。まず、ベンズアミド加水分解における均一反応と表面反応の圧力依存性について着目し、反応速度を S/V 比 (Surface / Volume ratio: 表面積と体積の比) との関係で整理した。そして、そ

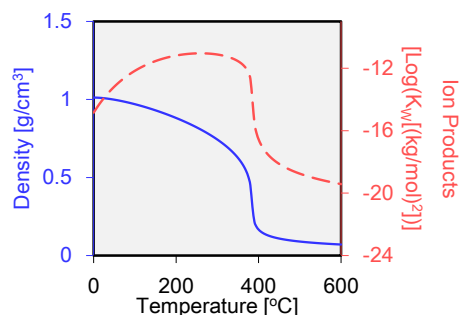


図 1 25 MPa における水物性と温度の関係 (実線: 密度[13] 破線: イオン積[14])

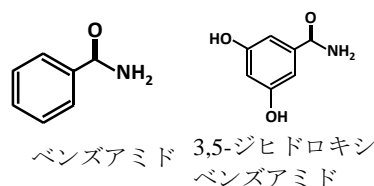


図 2 反応に使用したアミド種と構造の違い

これらの関係が反応圧力によってどのように変化するかについて検討を行った。さらに反応機構を詳細に解明するため、**図 2** に示す基質の違うアミドを用いた速度論的検討を行い、Hammett 則による解析を通じた議論を行った。

### 3. 実験方法

実験は**図 3** に示す固定床型流通式反応装置を用いて行った。反応条件は温度 350, 400, 450 °C、圧力 25 ~ 65 MPa、ベンズアミド初期濃度  $4.13 \times 10^{-3}$  mol/L (常温常圧)、3,5-ジヒドロキシベンズアミド初期濃度  $1.03 \times 10^{-3}$  mol/L (常温常圧) とした。反応器として SUS316 製、S/V 比 = 1.8, 4, 8, 16 の SUS316 製チューブ (外径 1/16 inch または 1/8 inch) を使用した。ここで S/V 比を大きくすると相対的に表面の寄与は大きくなる。生成物分析は HPLC-UV およびイオンクロマトグラフ、金属イオン分析は ICP-MS を用いて行った。

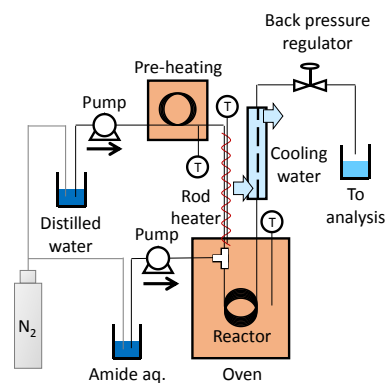


図 3 固定床型流通式反応装置

### 4. 実験結果

#### 4.1 圧力と S/V 比依存性

超臨界相での低圧と高圧条件で、S/V 比を変えて実験を行った。**図 4** に各 S/V 比におけるベンズアミドの反応率について、例として 25 MPa (i) と 65 MPa (ii) の結果を示す。25 MPa では S/V 比の値が増加すると、反応速度も顕著に増加した。一方、65 MPa では S/V 比の影響が小さいことが示された。

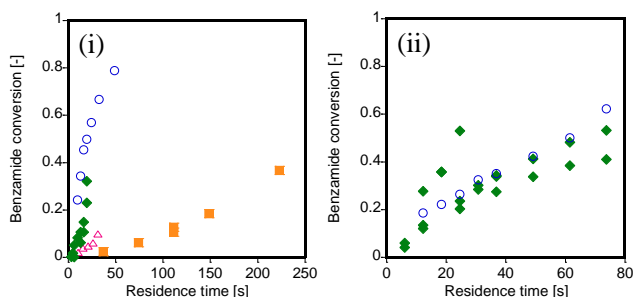


図 4 圧力と S/V 比の関係 (i): 25 MPa、(ii): 65 MPa、  
■: S/V=1.8、△: S/V=4、◆: S/V=8、○: S/V=16

#### 4.2 圧力による違いの検討

均一反応、表面反応の影響を定量的に評価するため、速度論的検討を行った。擬一次プロットをとったところ直線になったことから、ベンズアミドの加水分解反応は基質濃度に一次と考えられる。傾きから求めた擬一次反応速度定数の S/V 比依存性について**図 5** に示す。25 MPa では S/V 比依存性が顕著にみられるが、35 MPa 以上では S/V 比依存性が 25 MPa より小さいことがわかる。それぞれの近似直線は式 (1) のように表される。

$$k = k_0 + k_1(S/V) \dots (1)$$

ここで、 $k_0$  は均一反応 ( $S/V = 0$ ) の反応速度であり、 $k_1$  は表面反応の反応速度の指標となる。それらを整理した結果を**表 1** に示す。25 MPa では反応はほぼ表面反応で進行すること

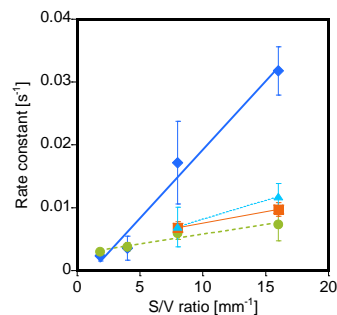


図 5 S/V 比と速度定数の関係 (ベンズアミド)  
◆: 25 MPa、●: 35 MPa、  
■: 45 MPa、▲: 65 MPa

表 1 各圧力の  $k_0$  (均一反応速度) および  $k_1$  (表面反応速度の指標)

	反応の寄与	25 MPa	35 MPa	45 MPa	65 MPa
ベンズアミド	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$-2.5 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$
	$k_1$ [-]	$2.2 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$
3,5-ジヒドロキシベンズアミド	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$6.5 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$8.4 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-3}$
	$k_1$ [-]	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$

がわかる。一方、35 MPa 以上では均一反応も反応に寄与することが明らかになった。ここで、反応器の S/V 比と反応速度定数が、正の相関を示すという現象について、表面反応が寄与していることに加え、反応器から触媒作用を示す金属が溶出し、反応器表面においてではなく均一相において反応が促進されるという可能性[6]が考えられる。この可能性について検討するため、実験後の溶液を ICP-MS で測定したところ、最も溶出した Fe イオンは 0.1 ppm 以下であり、溶出した金属は極めて少なく、また反応速度と金属イオンの溶出量に明確な相関はみられなかった。このため、反応器表面から反応を促進する金属が溶出することで反応が促進される可能性は低いと考えられる。

表面反応が 25 MPa で速く、35 MPa 以上で遅いことについては以下の可能性が考えられる。コンディショニング(超臨界水酸化条件で反応器表面を安定化)した SUS316 製の反応器表面には一般的に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在する[9]とされている。これを踏まえると、SUS 表面に存在する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が触媒として作用している可能性が考えられる。概念図を図 6 に示す。25 MPa (低水密度) では、水の存在が少ないために、Lewis 酸点や塩基点が多く存在する。この塩基点が塩基触媒として働き、反応が促進されていると考えられる。一方、35 MPa 以上 (高水密度) では、反応管表面にある Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が水の存在によって、水が解離した OH<sup>-</sup> と Cr<sup>3+</sup> が結びつき不活性点を作りやすくなり、25 MPa と比較して不活性点の割合が多いため、表面での反応を阻害している可能性が考えられる。その結果、35 MPa 以上の高压域では 25 MPa と比較して表面反応速度が小さくなった可能性が考えられる。

一方、35 MPa 以上で均一反応の寄与が顕著に見られることについては、水密度やイオン積が影響していると考えられる。400 °C における水密度・イオン積の圧力依存性を図 7 に示す。アミドの加水分解反応については、水分子自身が反応を促進する可能性[8]や、水が自己解離して生成した H<sup>+</sup> や OH<sup>-</sup> で促進されると考えられるが、これらの効果はそれぞれ水密度、イオン積が大きいほど起きやすいと考えられる。25 MPa では水密度やイオン積の値が小さく、そのため均一反応はほとんど起きなかったのに対し、35 MPa 以上では水密度、イオン積ともに大きいため、均一反応が進行したと考えられる。また、それらの値は 35 MPa ~ 65 MPa で大きく変化しないため、均一反応速度は顕著な圧力依存性を示さなかったと解釈される。

#### 4.2 S/V 比依存性と Hammett 則

前節で圧力によって、表面と均一相の寄与が変わることが明らかになった。これに基づき表面と均一相の反応機構を詳細に検討するために、置換基によって反応の比が変化することを利用し、ベンズアミドをメタ置換した 3,5-ジヒドロキシベンズアミドについて実験を行った。3,5-ジヒドロキシベンズアミドの S/V 比と擬一次反応速度定数の関係を図 8 に示す。25 MPa のみ S/V 比依存性が大きいという傾向はベンズアミドの結果 (図 4) とほぼ一致した。図 9 にベンズアミドおよび 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率の比較を示す。両者の反

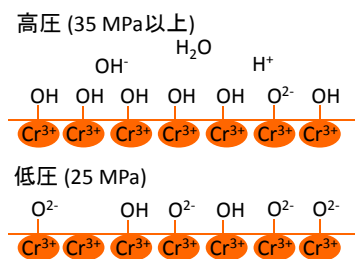


図 6 反応器表面に存在する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の概念図

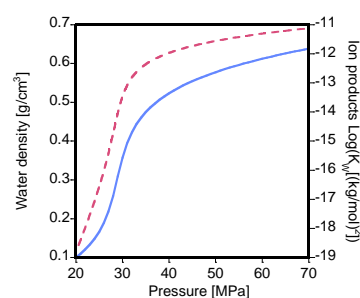


図 7 400 °C における水物性の圧力依存性 (実線: 密度[13], 破線: イオン積[14])

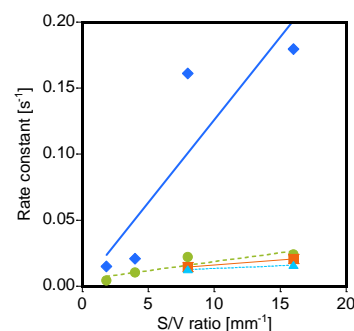


図 8 S/V 比と速度定数の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド) ◆: 25 MPa, ●: 35 MPa, ■: 45 MPa, ▲: 65 MPa

応速度の差は圧力によって大きく変化し、低圧 (25 MPa) は反応率に差が大きい一方、高圧 (65 MPa) では差がないことが明らかになった。これらの結果について、Hammett 則を利用した整理を試みた。Hammett 則は芳香族の反応性に置換基の違いがどのような影響を与えるかを定量的に表した経験則であり、以下の式 (2) で表される。

$$\log(k/k_H) = \rho\sigma \dots(2)$$

ここで  $\sigma$  は置換基によって定められた置換基定数であり、 $\rho$  は反応系によって決まる反応定数である。Hammett 則では反応定数  $\rho$  を求めることにより反応機構に関する知見が得られる。ここで、Hammett 則は一般的に均一反応で用いられる手法であるが、不均一反応 (表面反応) についても適用例[10], [11]が報告されているため、本研究のような表面反応と均一反応が混在する反応系について適用した。

各 S/V 比の  $\rho$  について圧力ごとにプロットした結果を図 10 に示す。低圧 (25 MPa) における  $\rho$  の値が、高圧 (35 MPa 以上) と比較して、全体的に高い傾向を示した。これらの変化は、4.1 節で明らかにした、表面反応と均一反応の寄与が 25 MPa と 35 MPa 以上で異なることと矛盾しない結果である。またここで、既往の報告[12]では、類似のエステルの加水分解反応について塩基触媒反応:  $\rho=2.51$ 、酸または水触媒反応:  $\rho=0.03$  と報告されている。この結果は、表面反応は塩基触媒反応であり、均一反応では酸または水触媒反応である可能性を示唆していると考えられる。

## 5. 結言

高温高圧水中におけるアミドの加水分解反応を速度論的に検討し、均一反応および表面反応の寄与について定量的に議論した。高温高圧水中の加水分解反応は低圧 (25 MPa) では、反応器表面に存在する金属酸化物による表面反応の寄与が大きい一方、高圧 (35 MPa 以上) では、水が協奏的に反応に関わる均一反応の寄与が大きく、Hammett 則による解析からも圧力に応じて表面反応と均一反応の寄与が変化するという上記の結果が裏付けられた。

本研究の成果はアミドの加水分解反応に限らず、酸塩基触媒反応一般に適用可能と考えられ、高温高圧水中の反応速度や機構に関する基礎的検討を行う上で、非常に重要な役割を果たすと期待される。

## 参考文献

- [1] Y. Ikushima et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908–1918(2000).[2] H. R. Patrick, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 6063–6067(2001).
- [3] S. Falamarzian et al., *J. Supercrit. Fluids*, **95**, 265–272(2014).[4] M. Goto et al., *J. Mater. Sci.*, **41**, 1509–1515(2006).
- [5] W. D. Lilac et al., *Adv. Environ. Res.*, **6**, 9–16(2001).[6] 大山菜緒子, 東京大学修士論文(2008).
- [7] N. Segond et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6020–6027(2002).[8] P. Duan et al., *J. Supercrit. Fluids*, **51**, 362–368(2010).
- [9] 荒井康彦, 超臨界流体のすべて, テクノシステム(2002).[10] M. Akizuki et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 3611–3617(2015).
- [11] M. T. Klein et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 182–187(1992).[12] 奥山格, 有機反応論, 東京化学同人,(2013).
- [13] W. Wagner et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387–535(2002).
- [14] A. V. Bandura et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 15–30(2006).

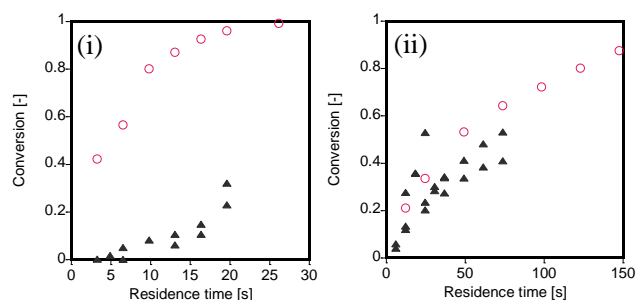


図 9 アミドの反応率 (S/V 比 = 8)

(i): 25 MPa, (ii): 65 MPa

▲: ベンズアミド, ○: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド

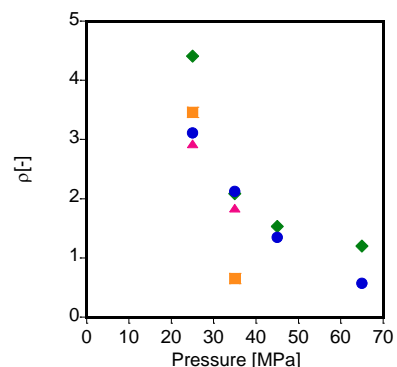


図 10 圧力と反応定数の関係

■: S/V=1.8, ▲: S/V=4、  
◆: S/V=8, ●: S/V=16