

論文の内容の要旨

論文題目:

高温高压水中の固体酸触媒反応の速度論と有機合成への展開

氏 名: 秋月 信

第1章 緒言

高温高压水は、超臨界状態（374 °C、22.1 MPa 以上）及びその近傍における水のことを指し、特徴的な物性を持つことと、温度・圧力によってその物性が大幅かつ連続的に制御出来ることから、環境調和型の有機合成反応場としての利用に期待が持たれている。

高温高压水中における反応の制御手法として注目されているのが、固体酸触媒の利用である。高温高压水中では、触媒表面の状態が水物性の影響を受け、既往の研究では触媒表面の H^+ 濃度と水のイオン積(K_w)に相関があることが報告されている^[1]。このような高温高压水中で固体触媒が示す酸性質の知見は、有機反応の制御に欠かせない一方で、未解明な点が多く存在し、特に水物性が大きく変化する超臨界水中での酸性質に関する知見を得ることが重要と考えられる。そこで本研究では、モデル反応の速度論的検討により、高温高压水中における固体触媒の酸性質と水物性との関係を明らかにすることを目的とした。本博士論文の構成を図1に示す。

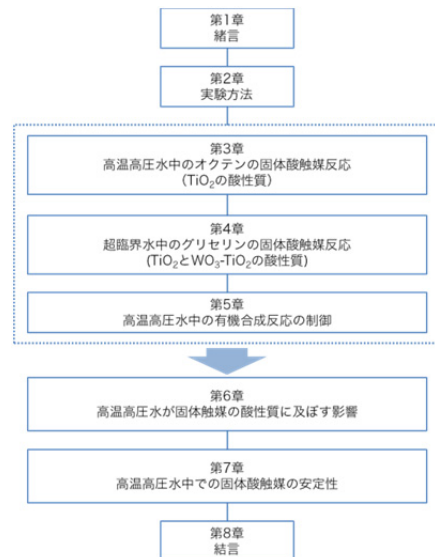


図1 本博士論文の構成

第2章 実験方法

実験は固定床流通式反応装置(図2)を用いて行った。蒸留水及び有機物を高圧ポンプで送液し、蒸留水を昇温後に混合して所定の反応温度とし、触媒充填管内を流通させることで反応を行う。反応後は外部冷却にて急速冷却し、背圧弁にて減圧した後の液体成分を分析した。触媒には TiO₂ 及び WO₃-TiO₂(含浸法にて調製)の粉末を、顆粒状に加圧成形して用いた。有機物の分析は、GC(FID、MS)、HPLC(UV、RI)にて行った。触媒の分析には、XRD、滴定法、EDX、窒素吸着法、TEM、SEM、TG を用いた。

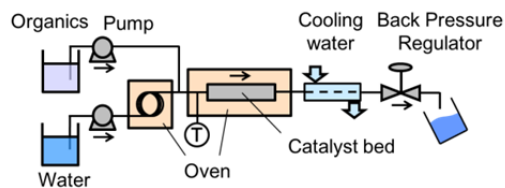


図2 実験装置図

反応後は外部冷却にて急速冷却し、背圧弁にて減圧した後の液体成分を分析した。触媒には TiO₂ 及び WO₃-TiO₂(含浸法にて調製)の粉末を、顆粒状に加圧成形して用いた。有機物の分析は、GC(FID、MS)、HPLC(UV、RI)にて行った。触媒の分析には、XRD、滴定法、EDX、窒素吸着法、TEM、SEM、TG を用いた。

第3章 高温高圧水中のオクテンの固体酸触媒反応

代表的な酸触媒である TiO₂ の高温高圧水中における酸性質を明らかにするため、1-オクテン(C₈H₁₆)の酸触媒をモデル反応とし、290~420 °C、11~33 MPa の幅広い温度・圧力条件で検討を行った。高温高圧水中の1-オクテンの反応では、異性化反応、水和反応、脱水反応の3種類の酸触媒反応が進行した。温度・圧力依存性の検討を行った結果、高温高圧水中における TiO₂ の酸性質は、水密度領域によって大きく変化することがわかり、その結果に基づいた酸触媒反応機構のモデルを提案した。モデルは、低水密度で支配的な、触媒表面の Lewis 酸点による反応(Type A)と、高水密度で支配的な、触媒表面での水の解離で生成する OH 基に起因する Brønsted 酸による反応(Type B)から成る(図3)。速度論的解析により、この反応機構のモデルを用いることで、水の密度変化に伴う TiO₂ の酸性質変化が、反応に与える影響を定量的に表せることが示された。各反応 Type の寄与は、25 MPa において温度を上げていくと、臨界温度近傍で急激に密度が低下するため、Type B から Type A に急激に変化する一方、390 °C において圧力の制御で水密度を上げていくと、Type A から Type B に連続的に変化することが示された(図4)。また、Lewis 酸、Brønsted 酸による反応では生成物である 2-オクテンの *cis* / *trans* 選択性が異なる^[2]が、水密度の変化に伴う選択性変化も、矛盾なく説明出来ることが明らかになった。

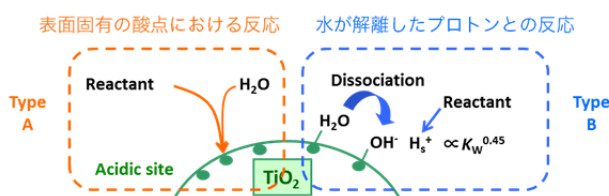


図3 TiO₂ の固体酸触媒反応機構

水和反応、脱水反応の3種類の酸触媒反応が進行した。温度・圧力依存性の検討を行った結果、高温高圧水中における TiO₂ の酸性質は、水密度領域によって大きく変化することがわかり、その結果に基づいた酸触媒反応機構のモデルを提案した。モデルは、低水密度で支配的な、触媒表面の Lewis 酸点による反応(Type A)と、高水密度で支配的な、触媒表面での水の解離で生成する OH 基に起因する Brønsted 酸による反応(Type B)から成る(図3)。速度論的解析により、この反応機構のモデルを用いることで、水の密度変化に伴う TiO₂ の酸性質変化が、反応に与える影響を定量的に表せることが示された。各反応 Type の寄与は、25 MPa において温度を上げていくと、臨界温度近傍で急激に密度が低下するため、Type B から Type A に急激に変化する一方、390 °C において圧力の制御で水密度を上げていくと、Type A から Type B に連続的に変化することが示された(図4)。また、Lewis 酸、Brønsted 酸による反応では生成物である 2-オクテンの *cis* / *trans* 選択性が異なる^[2]が、水密度の変化に伴う選択性変化も、矛盾なく説明出来ることが明らかになった。

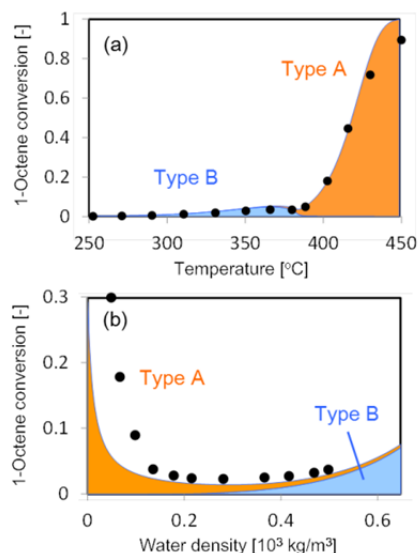


図4 各反応 Type の寄与
(a)25 MPa、(b)390 °C、●: 実験値

第4章 高温高圧水中のグリセリンの固体酸触媒反応

工業的に有用な反応であるグリセリンの脱水反応に対し、TiO₂ 及び WO₃-TiO₂ の各触媒が与える影響について、

特に水密度の影響に着目し、400 °C、20~41 MPa の条件で検討を行った。

生成物に関する詳細な検討から、高温高压水中のグリセリン固体酸触媒反応においては、**図 5** に示す反応が主要に進行していることが明らかになった。また、WO₃-TiO₂を触媒とした反応では TiO₂と比較して、基質転化速度とアクロレイン収率が大きく増加した。

図 5 の反応経路に基づいた速度論的解析により、WO₃の担持効果を検討した結果、WO₃-TiO₂ではR1が促進され、R3が抑制されていることがわかった。触媒の分析結果との比較により、R1の促進はWO₃-TiO₂の表面積が大きいことに加え、表面に存在するWO_x種のOH基の濃度が高いことが影響しており、R3の抑制はTiO₂表面に存在した塩基点を、酸性の低いWO_x種が覆ったためであることが示唆された。

続いて、TiO₂、WO₃-TiO₂による反応について、水密度依存性の検討を行った。気相中におけるグリセリンの固体酸触媒反応では、酸の種類によって脱水反応の選択性が変化することが報告されており^[3]、特に水密度とR1、R4の選択性との関係に注目した(**図 6**)。TiO₂による反応では、水密度増加と共にR1/R4の分岐比が変化し、第3章で明らかにしたLewis酸からBrönsted酸への変化が起きることが裏付けられた。一方、WO₃-TiO₂による反応では、R1への分岐比が水密度によらず高く、水密度によらずBrönsted酸性を示すことがわかった。また、R2/R3、R2/R-2の水密度依存性についても考察を行った。

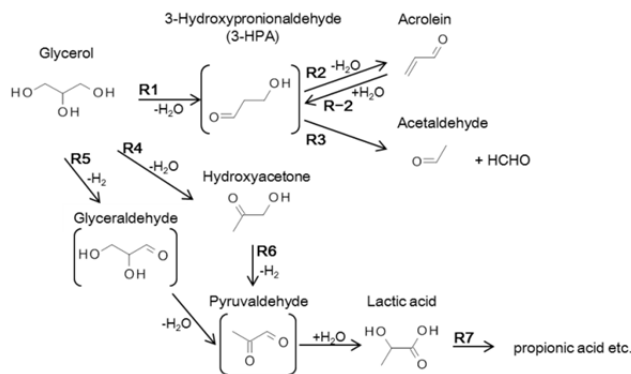


図 5 グリセリン反応の主要な経路

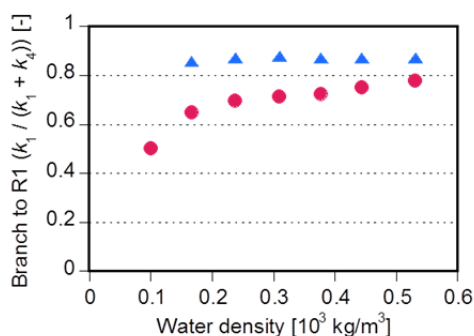


図 6 脱水反応の選択性(400 °C)
 (●)TiO₂、(▲)5wt%WO₃-TiO₂

第 5 章 固体酸触媒による有機合成反応の制御

他章で得られた知見の検証と応用を目的とし、いくつかの有機合成反応の制御を検討した。まず α -ピネンの反応について、250 °C では TiO₂がBrönsted酸性を示すことを期待して行い、反応が促進されること、また反応圧力を変えてもBrönsted酸性は変化せず、反応速度が変わらないことを確認した。この時、 α -テルピネオールの選択率は反応初期は0.4程度と高い一方、この条件では脱水反応による分解も速いことを示した。また、イソブチルアルデヒドと*t*-ブタノールを原料としたPrins反応について、400 °C、25 MPaにおいてWO₃-TiO₂がBrönsted酸性を示すことを期待して行い、基質が副反応にも消費されるために低収率ではあるものの、目的生成物である2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンの生成を確認した。

第6章 高温高压水が固体触媒の酸性質に及ぼす影響

第6章では、第3章～第5章で得られた結果について、反応基質の異なる脱水反応の速度に着目し、固体触媒の酸性質と水物性との関係について考察を行った。TiO₂触媒による脱水反応速度は、Lewis酸機構では基質に依らず同程度となる一方、Brønsted酸機構では置換基の誘起効果のために基質によって大きく異なることを述べ、各章で取り上げた反応のBrønsted酸による脱水反応速度は、Taft則によって基質の反応性の違いを考慮することで説明出来ることから、第3章で提案したモデルの妥当性を示した。WO₃-TiO₂触媒については、水密度によらずBrønsted酸性であり、各基質の脱水反応速度について、誘起効果による反応性の違いで説明出来ることを示した。また、高温高压水中でTiO₂触媒とWO₃-TiO₂触媒が示す酸性の違いを基に、高温高压水中の固体触媒の酸性質は、高温高压水の物性(密度、イオン積)に依存した、水と基質の競争吸着効果と水の解離吸着しやすさ、また触媒種固有の水の解離吸着しやすさを考慮に入れることで説明できることを述べた。

第7章 高温高压水中での固体酸触媒の安定性

高温高压水が固体酸触媒の安定性に与える影響について検討した。TiO₂の結晶構造は、気相と比較して低温でもanatase型からrutile型へ相転移し、rutileの密度が低いことと粒子同士が焼結することで、表面積が低下した。一方、WO₃を担持することでanatase型が保持され、また焼結が起きにくいことで粒径が小さくなり、表面積が大きいままに保たれることが示された。

TiO₂による検討では、1-オクテンの反応、グリセリンの反応とも活性の時間変化は確認されなかった。一方、WO₃-TiO₂によるグリセリンの反応では、運転時間の増加に伴う活性の低下が確認された。活性低下の挙動と主要な要因は圧力によって異なり(図7)、より高水密度となる33 MPaでは、25 MPaと比較して、炭素析出は重合反応が抑制されることで起きにくくなる一方、WO₃の流出はイオン積が高いことで促進されることを示した。

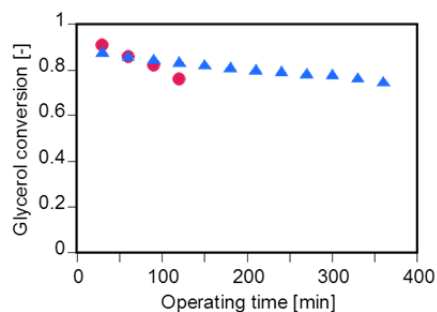


図7 活性の時間変化(400 °C)
(●)25 MPa、(▲)33 MPa

第8章 結言

本論文では、高温高压水中の固体酸触媒反応による有機反応の制御に向けて、固体触媒の酸性質に高温高压水が及ぼす影響について検討を行った。モデル反応を用いた検討から、TiO₂触媒とWO₃-TiO₂触媒が高温高压水中で示す酸性質を定量的に示した。また、活性の時間変化にも水物性が影響することを示した。これらの知見は、有機合成における環境調和型溶媒として、高温高压水反応場を応用することにつながる、有用な知見と考えられる。

<参考文献>

[1] K. Tomita and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 2345-2348. [2] K. Tanabe *et al.*, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, 1989. [3] A. Alhanash *et al.*, *Appl. Catal. A*, **378** (2010) 11-18.