

超臨界水中での 1-ヘキセンの反応および反応機構の解析

日大生産工(院) ○今野里香, 森田晃章, 服部隼人
日大総研大学院 中村暁子 日大生産工 陶究, 日秋俊彦

【緒言】超臨界水(T_c :374 °C, P_c :22.1 MPa)は、常温常圧の水と比較して極性有機溶媒に相当する低い誘電率を示し、更に高压下では常温常圧より高いイオン積を有する。このことから、有機物に対して高い溶解性を示すことに加え、高い H^+ や OH^- 濃度の反応場を形成できる。そのため、従来有機溶媒中で行われてきた有機合成反応を、有機溶媒や酸・塩基触媒を用いることなく進行させ得ることが近年明らかとなっている。このような高温高压場を積極的に利用した、従来のプロセスに代わる環境調和型の新規化学プロセス開発に注目が集まっている。

一般的な酸触媒反応である 1-ヘキセンの水和反応に着目すると、触媒無添加で反応が進行し、2-ヘキサノールや 3-ヘキサノールが生成すると報告されている。¹⁾ しかし、広範囲の水密度条件での検討や生成物の詳細な分析はなされていない。

本研究では、触媒無添加において温度 380 °C、水密度 0.35~0.65 g/cm³ の条件で実験を行い、ヘキサノールに加えて、2-ヘキセン、3-ヘキセンの定性、定量を行い、反応経路の解析を目的として検討を行った。

【実験】実験には高温高压用 Ti 合金製回分式反応器(ACRAFT 製, 内容積 50 cm³)を用いた。まず、反応器に所定量の純水と 1-ヘキセンを仕込み、380 °C に設定した金属熔融塩浴に投入し、反応を開始させた。所定時間経過後、反応器を冷水に浸すことで反応を停止させた。回収した溶液中の有機化合物はジクロロメタンで液液抽出し、ジクロロメタン相の分析を行った。反応温度は 380 °C、反応時間は 5min ~60 min(昇温時間 5 min を含む)、水密度 0.35

g/cm³(24 MPa)~0.65 g/cm³(60 MPa)、水/1-ヘキセンモル比は 100 とした。生成物の定性、定量には検出器に FID を備えたガスクロマトグラフを、キャピラリーカラムには HP-1 を使用した。

【結果と考察】図 1 に回収物の GC クロマトグラムを示す。カラムの種類や分析条件等を詳細に検討した結果、2-ヘキセン、3-ヘキセンの異性体までも分離することに成功し、各生成物の定量が可能となった。

図 2 には水密度 0.65 g/cm³ における原料および各生成物収率の経時変化を示す。図より、主生成物は 2-ヘキセンであることが分かる。また、2-ヘキセン、3-ヘキセンの収率が時間の経過とともに増加したのに対し、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールは反応時間 10 min で最大収率となりその後減少する傾向を示した。

図 3 には原料および各生成物収率の水密度依存性を示す。水密度の増加にともない、1-ヘキセンの転化率が増加し、主生成物である 2-ヘキセン、3-ヘキセン、水和反応の生成物である 2-ヘキサノール、3-ヘキサノールの収率

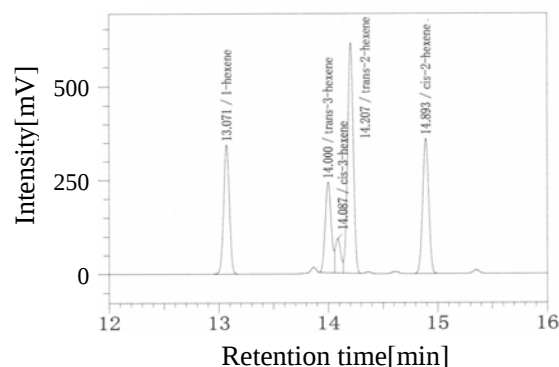


図 1 回収物のクロマトグラム
(水密度 0.65 g/cm³, 30 min)

Reaction of 1-Hexene in Supercritical Water and Analysis of the Reaction Mechanism

Rika KONNO, Teruaki MORITA, Hayato HATTORI

Akiko KAWAI-NAKAMURA, Kiwamu SUE, and Toshihiko HIAKI

が増加した。また、ドデセンの生成から二量化反応の進行が示唆された。なお、同図中に各水密度における水素イオン濃度も併記した。水密度 0.35 g/cm^3 に比べ 0.65 g/cm^3 の条件において水素イオン濃度が 2 桁以上も高いことを考慮すると、収率の水密度依存性には水素イオン濃度の影響も寄与していると考えている。

次に、図 4 に転化率と選択率の関係を示す。一例として *trans*-2-ヘキセン、*trans*-3-ヘキセン、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールについて述べる。転化率が 0 のときの反応初期段階で、すでに *trans*-2-ヘキセンと 2-ヘキサノールが生成していることが分かる。これは、1-ヘキセンから *trans*-2-ヘキセン、2-ヘキサノールが直接生成していることを示している。また、反応が進行するにつれて *trans*-2-ヘキセン、*trans*-3-ヘキセンの選択率が増加しているのに対して、2-ヘキサノールの選択率が減少していることから、2-ヘキサノールを経由した反応経路も存在していると考ええる。さらに *trans*-3-ヘキセン、3-ヘキサノールの選択率が反応初期の段階で低いことから、2-ヘキセン、2-ヘキサノール生成後に転位反応、水和・脱水反応によって生成していると考ええる。ドデセンに関しては、ヘキセン類の二量化反応により生成したものと考えている。なお、水密度の違いによって各生成物の選択率に大幅な差異が見られなかったことから、反応経路は水密度には依存しないと考ええる。

今後、温度、水密度を操作因子としてデータを蓄積し、速度論的解析を行い定量的な解析、超臨界水反応場の特性の解明を進める予定である。

【謝辞】本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業補助金の支援および岩村秀氏(日本大学総合研究大学院)、山口憲治氏、会田桂子氏(日本大学)、渡邊賢氏(東北大超臨界センター)、佐々木満氏(熊本大工)、佐藤剛史氏(宇都宮大工)の協力により遂行できましたことに、心から感謝致します。

【文献】1)化学技術戦略推進機構, 超臨界流体利用環境負荷低減技術研究所開発成果報告書(H14 年 3 月)

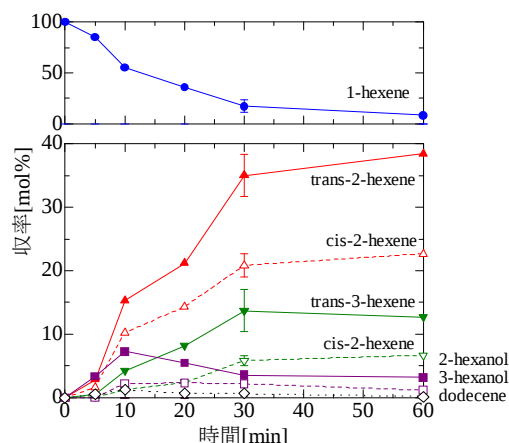


図 2 原料および生成物収率の経時変化 (水密度 0.65 g/cm^3)

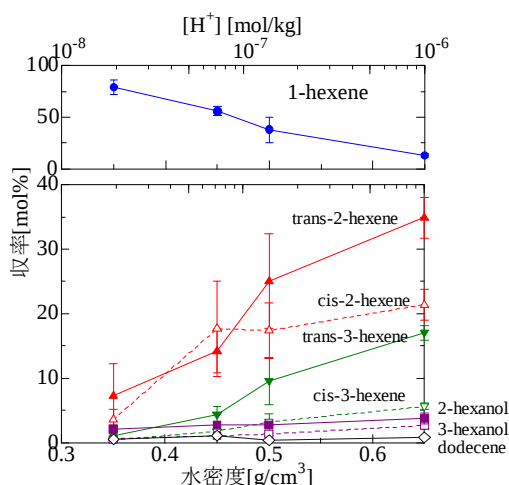


図 3 原料および生成物収率の水密度依存性 (反応時間 30 min)

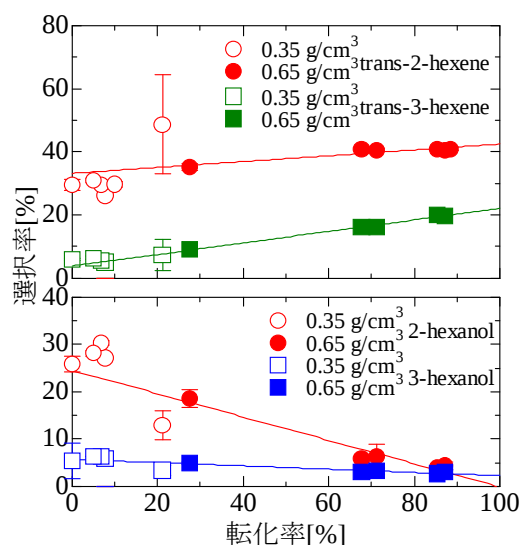


図 4 転化率と各生成物の選択率の関係 (反応時間 1~60 min)