

## 超臨界水中におけるアルケンの無触媒水和反応

日大生産工(院) ○横田 龍力 日大生産工 陶 究・日秋 俊彦

日大総研大学院 中村 暁子

東北大超臨界センター 渡邊 賢

熊本大・工 佐々木 満

宇都宮大・工 佐藤 剛史

### 1. 緒言

超臨界水( $T_c:374^\circ\text{C}$ ,  $P_c:22.1\text{MPa}$ )は、常温常圧の水と比較して極性有機溶媒と同等の誘電率を示し、更に高圧下では常温常圧より高いイオン積を示す。このような高温高圧場を積極的に利用することで、これまで有機溶媒中で酸・塩基触媒を用いて行われてきた種々の有機合成反応が、超臨界水中で無触媒で進行することが実験的に確認されてきている。そのため、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、温度、圧力、水/1-ヘキセンモル比を操作変数とした検討が報告されており、高圧ほど 2-ヘキサノール収率が增加する結果となっている。<sup>1)</sup> しかし、35MPa 以上の高圧条件(水密度 $>0.5\text{g/cm}^3$ )についての詳細な検討はなされていない。また、超臨界水中での反応において装置材質である合金種により反応速度が異なるという報告もあり<sup>2)</sup>、装置内壁の金属効果の検討も重要と考えている。

本研究では、超臨界水中での 1-ヘキセンの水和反応実験を行い、管壁の金属効果および 2-ヘキサノール収率におよぼす水密度の効果について検討を行ったので報告する

### 2. 実験と分析

実験には高温高圧用 Ti 合金製回分式反応器 (ACRAFT 製, 内容積  $50\text{cm}^3$ ) を用いた。まず、反応器に所定量の純水と 1-ヘキセン(金属の影響を検討する場合は、更に金属粉末 3g) を仕込み、

$380^\circ\text{C}$  に設定した熔融塩浴に投入し、反応を開始させた。所定時間経過後、反応管を冷水に浸すことで反応を停止させた。金属粉末を添加した場合はろ過により金属を分離後、溶液を回収し分析を行った。反応温度は  $380^\circ\text{C}$ 、反応時間 5 分~30 分(昇温時間 5 分を含む)、水密度  $0.30\text{g/cm}^3(24\text{MPa})\sim 0.65\text{g/cm}^3(60\text{MPa})$ 、水/1-ヘキセンモル比は 50, 100, 200 とした。生成物の定性、定量には GC-MS, GC-TCD, 金属の同定には XRD を用いた。

### 3. 結果と考察

分析により主生成物は 2-ヘキサノールでありそのほかに 3-ヘキサノールと 1-ドデセンが生成した。図 1 に  $380^\circ\text{C}$ 、水密度  $0.65\text{g/cm}^3$  におけるヘキサノールの収率の経時変化を示す。収率は時間とともに増加し、10 分で最大収率を示した後減少した。

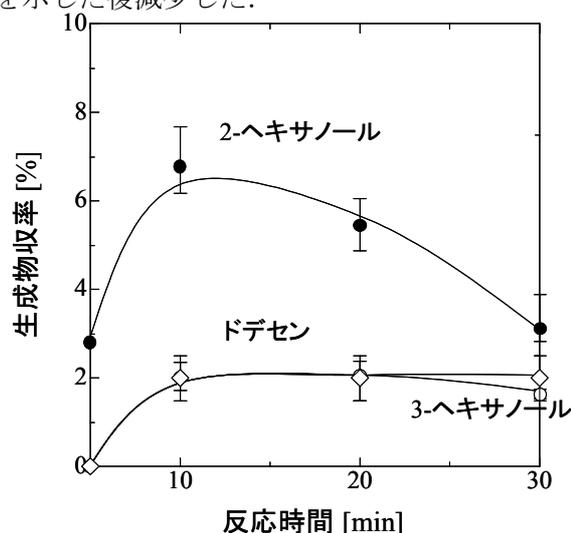


図 1 収率の経時変化  
( $380^\circ\text{C}$ , 水密度  $0.65\text{g/cm}^3$ , モル比 100)

Noncatalytic Hydration of 1-Hexene in Supercritical Water

Tatsuyoshi YOKOTA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI, Akiko NAKAMURA,  
Masaru WATANABE, Mitsuru SASAKI, and Takafumi SATO

図 2 に生成物収率とモル比の関係を示す. モル比の増加にともない生成物収率も増加し, モル比 200 のときに 2-ヘキサノールの収率は 8.8%となった. 図 3 に生成物収率と水密度の関係について示す. 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. これよりヘキセンの水和反応によるアルコールの生成は高密度領域ほど進行し, 本実験において水密度  $0.3\text{g/cm}^3$  に比べ  $0.65\text{g/cm}^3$  の条件の方が水素イオン濃度が 2 桁以上も高濃度であることを考慮すると, この水密度依存性は水素イオン濃度の影響も寄与していると考えられる. 以上のことから反応機構は図 4 のように推定した. 水密度の増加により 1-ヘキセンから 2-ヘキサノールへの水和反応が促進され, それにともない 2-ヘキサノールから 3-ヘキサノールへの転位が進行すると考えている.

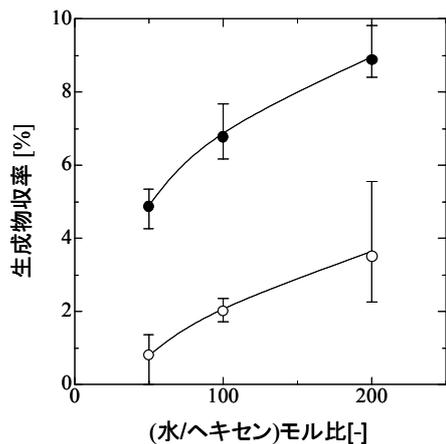


図 2, 生成物収率とモル比の関係

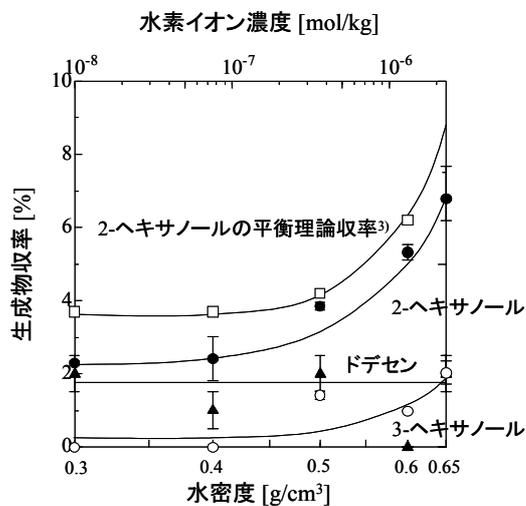


図 3, 生成物収率と水密度の関係 (380°C, モル比 100, 反応時間 10 分)

次に, 金属の影響について図 5 に生成物収率の添加金属の依存性について示した. Cr については金属を添加しなかった場合と同様の結果となった. 金属の添加により 3-ヘキサノールの収率が大きく変化する結果となった. これは, 図 4 の反応機構より Mo, Ti の添加で転位が促進され, Fe の添加で抑制する作用を示したことに起因すると考えている.

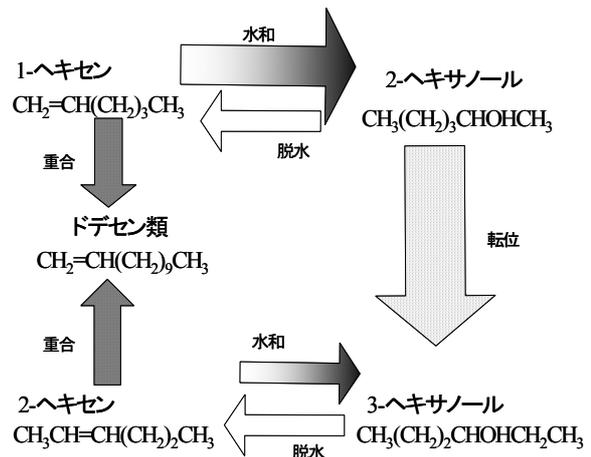


図 4, 反応機構

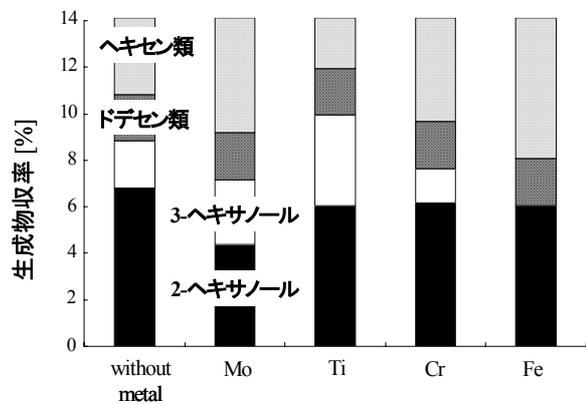


図 5, 生成物収率の金属添加の依存性

#### 文献

- 1) 高橋堅太, 生島豊, 新井邦夫, 乾昭文, 化学工学会第 34 回秋季大会講演要旨集, W213.
- 2) M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R. L. Smith, Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, *Chem. Rev.* 104, 5803(2004).
- 3) 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開発成果報告書, 201(2002)