

# 超臨界水中での 1-ヘキセンの無触媒反応

日大生産工(院) 今野里香, 服部隼人, 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

## 【緒言】

超臨界水( $T_C:374$  ,  $P_C:22.1$  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、更に高圧下では常温常圧より高いイオン積を有する。<sup>1)</sup> 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。このような高温高圧場を積極的に利用することで、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、35 MPa 以上の高圧条件(水密度 $>0.5$  g/cm<sup>3</sup>)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。

## 【実験】

実験には ACRAFT 製高温高圧用 Ti 合金製回分式反応器(内容積 50 cm<sup>3</sup>)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 3 g)を仕込み、

380 に設定した溶融塩浴に投入し、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 、反応時間 5 分~30 分(昇温時間 5 分を含む)、水密度 0.30 g/cm<sup>3</sup>(24 MPa)~0.65 g/cm<sup>3</sup>(60 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-FID、GC-TCD、金属の同定には XRD を用いた。

## 【結果および考察】

分析により主生成物は 2-ヘキセンでありそのほかに 2-ヘキサノール、3-ヘキサノールとドデセンが生成した。図 1 に 380 、水密度 0.65 g/cm<sup>3</sup> における生成物収率の経時変化を示す。2-ヘキセンの収率は時間とともに増加し、2-ヘ

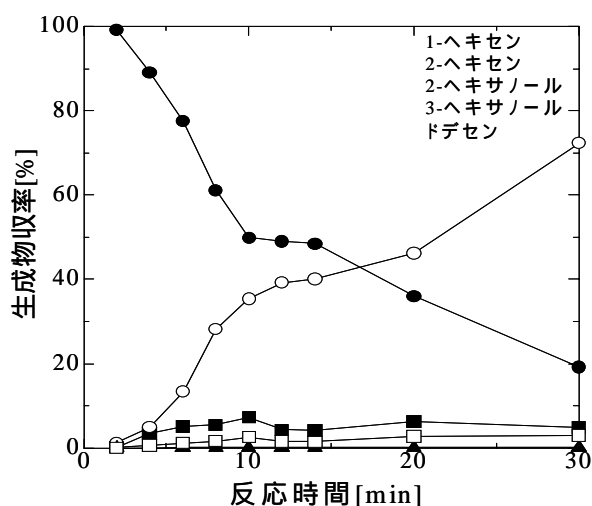


図 1 収率の経時変化  
(380 、水密度 0.65 g/cm<sup>3</sup>, モル比 100)

Noncatalytic Reaction of 1-Hexene in Supercritical Water

Rika KONNO, Hayato HATTORI, Tatsuyoshi YOKOTA, Kiwamu SUE,  
Toshihiko HIAKI, and Akiko KAWAI-NAKAMURA

キサノールは 10 分で最大収率を示した後減少した。なお、分析時に 2-ヘキセンと 3-ヘキセンを分離できなかったため、本発表では便宜上両者を合わせて 2-ヘキセンと表記している。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 2-ヘキサノール収率が増加し、モル比 200 のときに最大 9.82 % 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、水密度  $0.3 \text{ g/cm}^3$  に比べ  $0.65 \text{ g/cm}^3$  の条件において水素イオン濃度が 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。

次に、金属の影響について図 4 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。

今後、2-ヘキセンと 3-ヘキセンの分離条件の検討を進め、反応機構について詳細に検討する予定である。

#### 【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、感謝致します。

#### 【文献】

- 1) 佐古猛, 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 -, アグネ承風社, 2001, 49.
- 2) 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.
- 3) M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R. L. Smith, Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 5803.

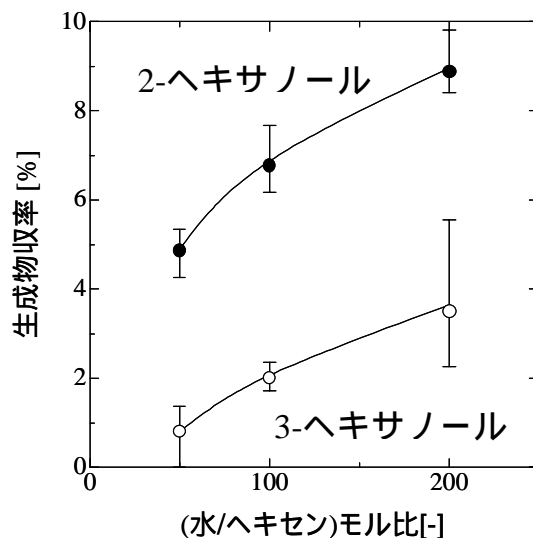


図 2 生成物収率とモル比の関係

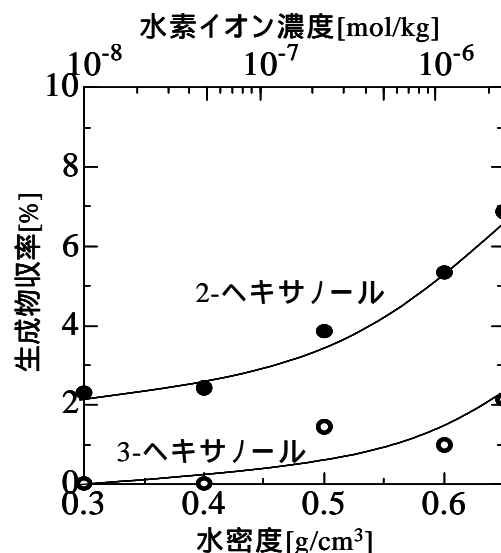


図 3 生成物収率と水密度の関係  
(380 °C、モル比 100、反応時間 10 分)

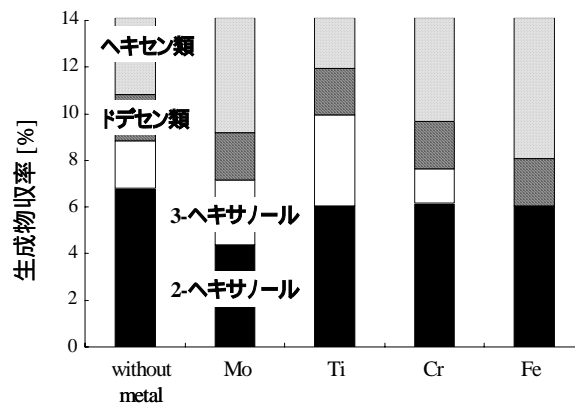


図 4 生成物収率の金属添加の依存性