

平成 21 年 4 月 24 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007 年度～2008 年度
 課題番号：19760533
 研究課題名（和文） 高温高压水中でのフェノールを分子触媒とした高速脱水反応機構と分子触媒能の評価
 研究課題名（英文） Rapid dehydration kinetics using phenol as a catalyst in high temperature and high pressure water
 研究代表者
 佐藤 剛史 (TAKAFUMI SATO)
 宇都宮大学・工学研究科・助教
 研究者番号：60375524

研究成果の概要：有機物を触媒とする環境調和型脱水反応プロセスの構築を目的とし、高温高压水中にフェノールを共存させた系での脱水反応を行った。まず、流通式反応装置を作成し、360 °C から 440 °C の高温高压水中、フェノール存在下にてアルコール脱水反応を行った。その結果、2-プロパノールからプロペンが生成する脱水反応が、フェノール共存下にて秒オーダーにて進行することがわかった。また、種々の条件での実験を通じ、脱水反応速度が水中の水素イオン濃度に強く依存しており、フェノールは主に解離による水素イオン供与源として反応に寄与することを明らかとした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	150,000	3,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：脱水反応、フェノール、高温高压水、アルコール、分子触媒

1. 研究開始当初の背景

脱水反応は、有機化合物から水酸基を脱離させ二重結合とする基本有機反応である。近年、水酸基を多く有する糖からの化学原料合成や、ファインケミカル合成においてその重要性が高まっている。しかし、脱水反応は容易に進行しない反応で、濃度数%の強酸中にて進行し環境負荷が大きい。そのため、環境調和型である高速脱水反応手法が提案されれば、プロセス転換の可能性も大きい。高温高压水、特に超臨界水 ($T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=22.1\text{ MPa}$) は、環境負荷が小さな有機合成

溶媒である。高温高压水中では、高温下で水分子からプロトンが供給されるため、様々な有機反応が無触媒で進行する。しかし、脱水反応に関しては第3級アルコールの脱水が比較的容易に進行するものの、第1級、2級アルコールの脱水反応は分オーダーと非常に遅い。

高温高压水中での脱水反応促進手法として強酸触媒・固体触媒の導入がある。硫酸存在下では反応速度が遅い第1級、2級アルコールの脱水反応が高速で進行する。また、アルケンの水和、脱炭酸、ガス化等は固体触媒

存在下にて進行するため、新たな固体触媒の開発も有効と思われる。しかし、高温高压水中では、酸塩基による反応器腐食や固体触媒の劣化が問題となる。

高温高压水中にて安定な有機分子触媒が存在すれば、反応器腐食や触媒劣化の課題を克服できるだけでなく、反応中間体をコントロールすることで高速かつ反応速度・生成物選択性を制御した脱水反応の実現が期待できる。

2. 研究の目的

高温高压水中でアルコールとフェノールが共存する系にて、アルコールの脱水反応とそれに続くフェノールのアルキル化が進行することが報告されている。フェノールは高温高压水中でも解離し、プロトンを放出することで酸として働く。また、高温高压水中にてフェノールは 500 °C の比較的高温でも安定に存在するため、安定な酸分子触媒としての効果が期待できる。

一連の既往の研究において、本系におけるアルコール脱水反応によるアルケンの生成は、フェノールの解離で生じるプロトン濃度から推察される以上の脱水作用であることが示唆された。しかし、これまでの脱水反応実験には回分式反応器を用いており、秒オーダーの高速反応速度の正確な測定が困難であり、正確な反応速度測定による反応機構の検討が求められている。

本研究では、高温高压水中での脱水反応が可能である流通式反応装置を開発し、種々の条件におけるアルコール脱水反応速度の測定を通じて、脱水反応におけるフェノールの役割を評価する。

3. 研究の方法

(1) 流通式反応装置

実験に先立ち、図 1 に示す流通式反応装置を作成した。

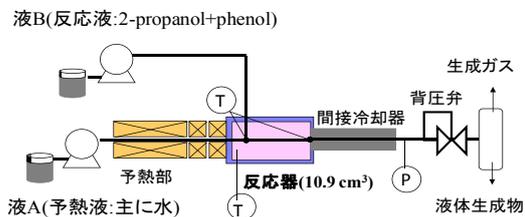
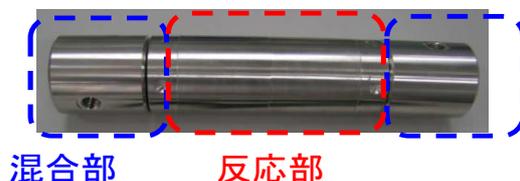


図 1 流通式反応装置

HPLC ポンプ (PU-2086、日本分光株式会社) 2 台にて液 A、液 B をそれぞれ供給した。予熱部は、予熱炉 (開閉型管状電気炉 (SK0-43、中村科学器械工業株式会社) 内に 1/16inch のステンレス管を巻いて通したものである。

予熱部の温度制御は、卓上型温度調節装置 (DSSP93-200V 用、株式会社シマデン) にて行った。予熱部下流側には、温度保持のため、ライン周囲にリボンヒーターを巻き、デジタル温度調節器 (TS-K、アズワン株式会社) にて温度を所定温度に保った。反応部は、混合部、反応部が一体となっており、かつ両者の脱着が可能である構造の新規リアクター (超臨界水反応試験用マイクロ反応器 (図 2: エイクラフト)) を作成した。混合部に 2 つの流路からのラインを接続することで、2 流体が混合される。反応部は、外径 1/8 inch、内径 1.18 mm のステンレス 316 製チューブ 10m を内包したユニットとなっており、反応器体積は 10.9 cm³ である。

図 2 反応部外観



なお、混合部と反応部はそれぞれ別個のヒーターにて独立して温度制御を施した。温度制御には、2 台の卓上型温度調節装置 (DSSP93、株式会社シマデン) を用いた。

反応部下流側には、熱交換器を配置し、そこで降温を行った。降温後の流体は、背圧弁 (SCF-Bpg/M、日本分光株式会社) にて減圧し、系外に排出した。

(2) 実験・分析方法

まず、電気炉とジャケットヒーターで予熱部及び反応器を加熱し、所定の温度 (360~440 °C) に調節した。次に、HPLC ポンプを用いて液 A を所定の流量で実験装置に流し、背圧弁で所定の圧力 (25~35 MPa) に調節した。別の HPLC ポンプを用いて液 B を所定の流量で実験装置に供給し、反応器内で液 A と液 B を混合することで反応溶液 (液 A+液 B) を反応温度まで急速昇温し、反応させた。液 A と液 B の流量比は 10 : 1 とした。液 A と液 B の詳細は表 1 に示す。詳細は後述するが、酸やアルカリを加えることで、系内の水素イオン濃度を変化させる比較実験も行った。反応器で所定時間反応を行った後、間接冷却器で冷却し、背圧弁で減圧した。液体生成物はそのまま 50 ml スクリュー管瓶に 10 g になるように採取し、GC-FID、TOC で定性、定量分析した。一部の実験について、気体生成物は水上置換法で採取し、シリンジで採取した後 GC-TCD で定性分析した。

なお、本実験ではアルコールとして 2-propanol を使い、反応温度は 360-440 °C であり、反応圧力は 25-35 MPa とした。

表 1 実験条件と予熱液、反応液の種類

実験の種類	液 A(予熱液)	液 B(反応液)
水のみ	蒸留水	2-propanol のみ
Phenol (16.7wt%, 33.3wt%)	蒸留水	2-propanol + 16.7wt%(33.3wt%) Phenol
H ₂ SO ₄	10 ⁻⁴ mol/L H ₂ SO ₄ aq.	2-propanol のみ
NaOH	2×10 ⁻⁴ mol/ L NaOHaq.	2-propanol のみ
Phenol + NaOH	2×10 ⁻⁴ mol/ L NaOHaq.	2-propanol + 16.7wt%Phenol

4. 研究成果

(1) アルコール残存率と反応器内滞在時間の関係

本実験で確認した生成物は propene のみであり、続いて進行するフェノールのアルキル化にともなうアルキルフェノールの生成は確認しなかった。

水のみ、Phenol 存在下、H₂SO₄ 存在下における 2-propanol 脱水反応を、圧力 35 MPa、温度 360-440 °C にて行った。図 3 に 2-propanol 残存率 70%程度以上の高残存率条件におけるアルコール残存率と反応器内滞在時間の関係を示す。

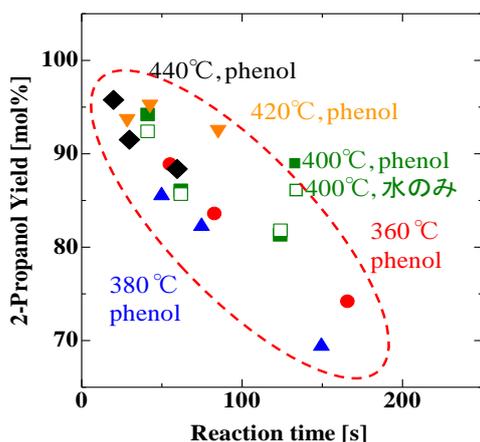


図 3 高残存率条件でのアルコール残存率と反応器内滞在時間の関係

図 3 中には、水のみの場合とフェノール存在下の場合の結果を示す。いずれの条件でも、反応時間の経過ともない 2-propanol 残存率が低下しており、脱水反応が進行している

ことがわかる。反応時間約 100 秒にておおむね 20%程度の転化率であった。また、Phenol の有無により残存率はほとんど変わらなかった。

図 4 に、H₂SO₄ 存在下での結果を含めたアルコール残存率と反応器内滞在時間の関係を示す。図 3 に示した領域が図中上部の円部分である。H₂SO₄ 存在下では、2-propanol 残存率が顕著に減少しており、脱水反応がかなり高速で進行していることがわかった。

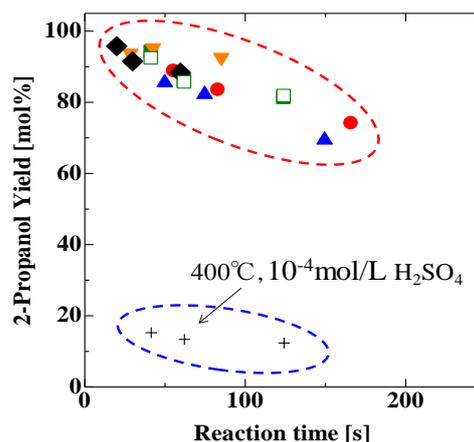


図 4 アルコール残存率と反応器内滞在時間の関係

次に、これらの反応速度が 2-propanol の 1 次式で表せるものと仮定して、2-propanol 分解速度定数の評価を行った。

図 5 に反応圧力 35 MPa における各種条件での転化率と反応器内滞在時間の関係を示す。各条件において、転化率と反応器内滞在時間は原点を通過する直線で表せており、1 次反応で近似できると考えている。この直線の傾きが反応速度定数となる。

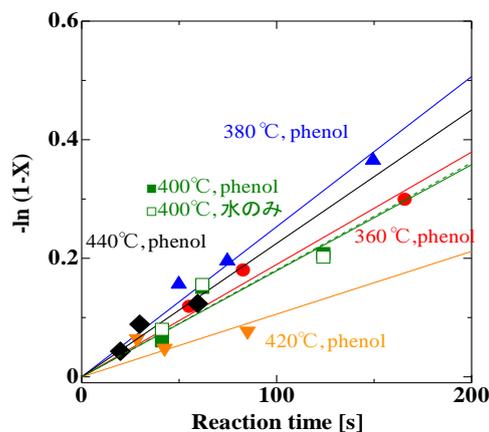


図 5 転化率と反応器内滞在時間の関係

ここで算出した反応速度定数を、従来の回分式反応器での速度定数と比較した。本条件

は、回分式条件と比較して phenol/水比が 1/20 であり、触媒量としての Phenol の効果を検証可能である。本実験でのフェノール存在下、400 °C、35 MPa での速度定数は 1.79×10^{-2} [s] であり、従来報告されている回分式反応器における速度定数の 1.83×10^{-3} [s] と比較して 10 倍程度の値となった。これは、流通式反応器とすることで昇温時間の影響を低減できたことによるものと考えている。

ここで、種々の条件で算出した 2-propanol 分解速度定数と反応温度の関係を整理した。図 6 に 2-propanol 分解速度定数と反応温度の関係を示す。圧力 35 MPa のフェノール存在下では、反応温度に関わらず反応速度定数がほぼ一定であった。一方、反応圧力 25 MPa では、反応温度の上昇により反応速度定数も増大した。また、反応圧力 35 MPa に着目すると、水のみの場合でもフェノール存在下とほぼ同程度の速度定数となり、 H_2SO_4 存在下での速度定数は大きい。一般に速度定数は温度に対してアレニウス型の挙動を示すが、本系では別の挙動を示す場合もあることがわかった。

この原因について、超臨界水中では一定圧力にて温度が変化すると水密度が大きく変化し、それが反応速度に影響をおよぼすことが指摘されている。本反応においては、水密度の変化による水素イオン濃度の変化が脱水反応に大きく影響しているものと考えられる。

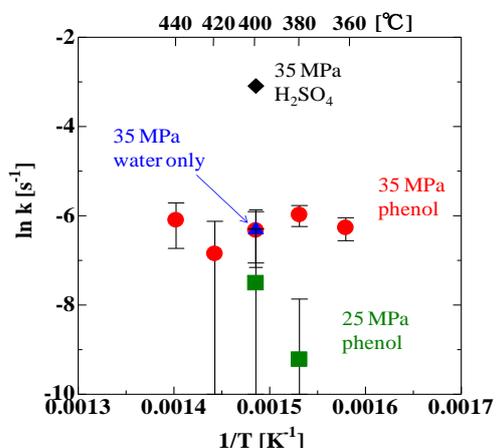


図 6 2-propanol 分解速度定数と反応温度の関係

ここで、脱水反応が酸触媒反応 (図 7) と仮定すれば、脱水反応速度は 2-propanol と水素イオン濃度に 1 次となる。



図 7 酸触媒脱水反応機構

したがって、算出した 1 次反応速度定数と水

素イオン濃度の関係を把握することで、反応機構における水素イオンの寄与を明らかにすることができる。

そこで、すでに表 1 に示したように、超臨界水のみ、超臨界水+Phenol、超臨界水+ H_2SO_4 の系に加えて、超臨界水+NaOH、超臨界水+Phenol+NaOH の系での実験も行った。表 2 にこれらの系と関係する化学種の解離式を示す。系の相違により存在化学種が異なるため、各系で水素イオン濃度が大きく異なることが予想できる。

表 2 各系と解離の式

系	解離式
超臨界水のみ	$H_2O = H^+ + OH^-$
超臨界水+Phenol	$H_2O = H^+ + OH^-$ $PhOH = PhO^- + H^+$
超臨界水+ H_2SO_4	$H_2O = H^+ + OH^-$ $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$ $HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$
超臨界水+NaOH	$H_2O = H^+ + OH^-$ $NaOH = Na^+ + OH^-$
超臨界水+NaOH+Phenol	$H_2O = H^+ + OH^-$ $NaOH = Na^+ + OH^-$ $PhOH = PhO^- + H^+$

図 8 に、これらの系について実験条件付近での水素イオン濃度を推算した結果を示す。超臨界水のみの場合にはイオン積の報告値、超臨界水+Phenol、超臨界水+NaOH+Phenol の場合には、水の解離定数、Phenol の解離定数、NaOH の解離定数の報告値を用いて平衡計算を行うことで水素イオン濃度を算出した。超臨界水+ H_2SO_4 、超臨界水+NaOH については、産業技術総合研究所の超臨界流体データベース (公開) を用いて計算した。各条件において、水素イオン濃度は圧力上昇にともない増大している。また、同じ圧力において、超臨界水+ H_2SO_4 > 33.3wt% 超臨界水+Phenol > 16.7wt% 超臨界水+Phenol > 水のみ > 超臨界水+NaOH+Phenol > 超臨界水+NaOH の順に水素イオン濃度が大きくなり、380 °C、25 MPa では最大 3 桁程度変化している。

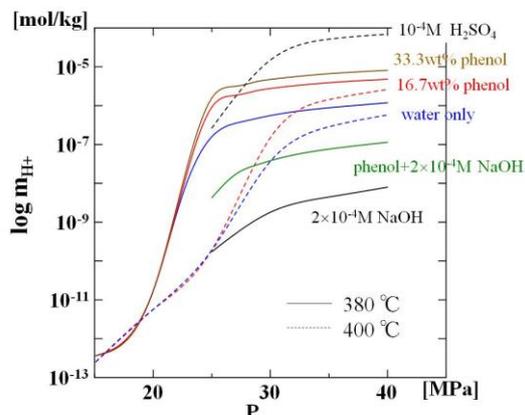


図 8 各条件における水素イオン濃度

図9に、2-proanol 分解速度定数と水素イオン濃度の関係を示す。超臨界水+NaOH 系では反応が全く進行しておらず、実験結果を图中に示さなかった。全体的に、水素イオン濃度の増大により反応速度定数も増大する傾向を示した。このことは、脱水反応が水素イオン濃度に強く依存していることを示している。これら一連の研究により、高温高压水中にて、フェノールは解離することで主に水素イオン供与源として脱水反応に寄与していることがわかった。

今後、フェノールが高温高压水中にて有機物かつ安定な酸触媒として働くことを利用することで、環境調和型の酸触媒反応プロセスの構築が期待できるものと考えている。

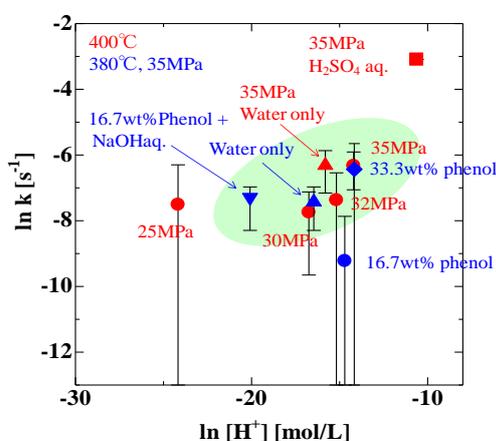


図9 2-proanol 分解速度定数と水素イオン濃度の関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① Takafumi Sato, Takeyuki Suzuki, Mitsuhiro Aketa, Yasuyoshi Ishiyama, Kenichi Mimura, Naotsugu Itoh, "Steam reforming of biogas mixtures with a palladium membrane reactor system," *Chem. Eng. Sci.*, in press, 査読有

② Takafumi Sato, Ayako Watanabe, Norihito Hiyoshi, Masayuki Shirai, Naotsugu Itoh, "Partial oxidation kinetics of m-hydroxybenzyl alcohol with noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide," *J. supercrit. Fluids*, 43(2), 295-302 (2007) 査読有

[学会発表] (計3件)

① 佐藤 剛史、海老澤克敏、伊藤 直次、"超

臨界水中でのフェノールを用いたアルコール脱水反応" 化学工学会第74年会、2009年3月18日、横浜国立大学

② Takeshi Furusawa, Noboru Suzuki, Naotsugu Itoh, "Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Glucose and Ethanol with a Flow Reactor and Ruthenium Catalyst," 17th World Hydrogen Energy Conference, 2008年6月17日、Brisbane, Australia

③ 佐藤剛史、鈴木健之、石山泰義、伊藤直次、"超臨界ガス化と水素分離膜を用いたバイオマスモデル物質からの水素製造" 化学工学会第73年会、2008年3月17日、静岡大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 剛史 (TAKAFUMI SATO)

宇都宮大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60375524