

触媒的水素化反応の速度論

概要

触媒の水素化は、多くの重要な工業用プロセスの基盤となります。一般的なプロセスとしては、オレフィン、芳香族、さまざまな不飽和化合物の水素化、対応するアミノ化合物へのニトロ基の触媒還元があります。例として、植物油からマーガリンの製造、対応するニトロベンゼンから芳香族アミンの製造などを挙げることができます。後者の反応は、染料や顔料から医薬品に至るまで、幅広い化学物質、中間体、製品の合成や製造において重要です。

多くのニトロ還元反応は、不均一系触媒の存在下で行われます。適切な触媒を選択するには、副反応の可能性を最小限に抑えながら、反応の収率を最大化することが重要です。中間体の存在を検出するためには、反応の速度論を理解することが不可欠です。特定の間体は、危険な反応条件を引き起こしたり、望ましくない副反応を引き起こしたりする可能性があるため、望ましくありません。反応速度次数は、中間体の存在を示すために役立ちます。また、全体的な反応速度論は、副反応が関与する場合に重要な要素となる、反応の律速段階を示すことができます。このような研究は、反応に最適な触媒を選択することに貢献します。

この種の反応速度論研究では、反応に関与する化学種に関する最大限の情報を得るために、適切な監視システムが必要となります。反応速度に対応する速さで、リアルタイムに情報を得られることが理想的です。このような反応には、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) が検討され、特定のケースでは成功しています。しかし、赤外分光測定では、サンプリングや溶媒 (特に極性測定物) によるスペクトル干渉に伴う問題がしばしば発生します。ラマン分光法は、どちらの分野においても明確な利点を提供します。この技術では、浸漬プローブまたは非接触型の外部プローブのいずれかにより、光ファイバー経由での反応とのインタフェースが提供されます。また、よく使用される多くの溶媒のラマンスペクトルは、IRスペクトルに比べて

比較的弱くなります。反応速度論の研究におけるラマン分光法の利点については、以下で説明します。

実験

現行反応では、大気圧下のメタノール中で白金/炭素触媒を用いて、オルトクロロニトロベンゼンを水素で還元し、オルトクロロアニリンが生成されます。この反応は、図1に示す2つの経路のいずれかをたどることが知られています。

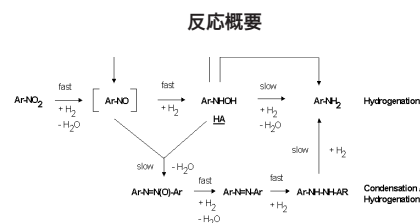


図1: メタノール中で白金/炭素触媒を用いて、オルトクロロニトロベンゼンを水素で還元し、オルトクロロアニリンを生成する2つ反応経路

pHが高い場合、ケモメトリクスを用いると、反応は上側の経路をたどり、縮合/水素化反応で予測される2つの中間体は生成されません。この研究では、反応次数が変化し、予測されたヒドロキシルアミン中間体の形成が起こらなくなるという、バナジウム酸塩ベースの触媒の影響が実証されました。

結果

この研究で説明されているラマン測定には、Kaiserラマンテクノロジーを搭載したEndress+HauserのRaman Rxn2アナライザが使用されました。このシステムは、非接触型の方法で反応の調査を可能にします。図2は、スペクトルデータの例であり、オルトクロロニトロベンゼンの反応時間中に起こるスペクトルの変化を3次元で表しています。反応物の消費は、スペクトルの前方から後方への進行におけるラマン帯域強度の減少によって観察されます。

白金/炭素触媒を含む標準反応系の研究では、反応概要で予測されたように、ヒドロキシルアミン中間体の形成が示されました。バナジウム酸塩触媒を反応系に導入すると反応速度が増加し、ラマン測定の

特長

- 不均一系触媒の存在下でも現場で測定が可能
- 溶媒の干渉を受けない測定
- ガラスリアクタの壁またはサイトグラスを通して非接触型の方法で化学反応を監視
- 光ファイバーケーブルを使用して遠く離れた分光計とラマンプローブを組み合わせることが可能
- 低波数域まで、全振動スペクトルのスペクトル情報を取得可能

結果により、2次から0次への変化が示されました。この変化は、ヒドロキシルアミン中間体の不在を示すものであり、測定された反応速度とゼロ次反応の予測値が一致することで、それが裏付けられました。本研究で観測された反応速度の比較が図3に示されています。

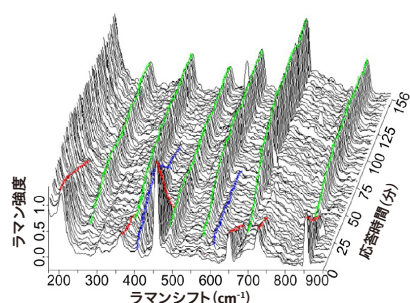


図2: ニトロ基還元中に生じる変化の3次元表示

考察

反応監視実験はFTIRで実施することが可能ですが、溶媒であるメタノールからかなり大きな干渉を受けます。反応生成物のスペクトル情報を抽出するには、まず溶媒スペクトルを差し引く必要があります。反応が進むにつれて溶媒と反応生成物の相互作用が変化し、溶媒の帯域を完全に差し引くことが困難になるため、これは望ましくありません。減算後のリアクタスペクトルには残差やアーチファクトが残り、これらはデータの解釈を妨げる可能性があります。

FTIRでは、光学窓材質の選択肢が限られているため、サンプリングが問題となります。たとえば、ガラスリアクタは中赤外領域の大部分において不透明であるため、リアクタを通して反応を見ることはできません。浸漬プローブは

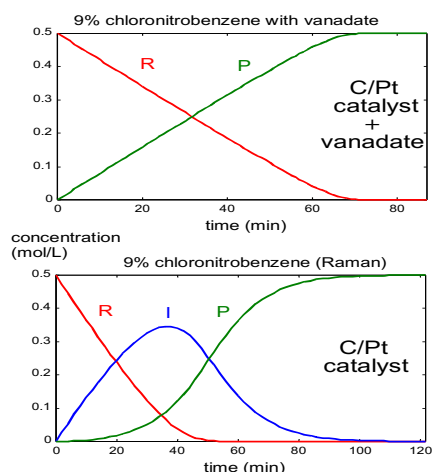


図3: バナジウム酸塩の存在下/非存在下での炭素/白金触媒によるオルトクロロニトロベンゼンの水素化反応速度論

存在するものの、中赤外光ファイバーの光学的限界や、物理的に扱いにくい光コンジットの使用により、分光計との接続方法に制約が生じます。ラマン分光法では、サンプル照射に用いられるレーザーがガラスを容易に透過するため、このような不都合はありません。Endress+Hauserの非接触式オプティック付きRxn-10プローブは、Raman Rxn2またはRaman Rxn4アナライザと組み合わせることにより、ガラスリアクタの壁やサイトグラスを通して化学反応を監視することができます。これらのプローブは、標準的なシリカベースの光ファイバーを介して遠く離れた分光計に接続できるため、低波数域までの広いスペクトル範囲でラマン測定を可能にします。

謝辞: アプリケーション情報はSolvias社よりご提供いただきました。