

水は自然界に大量に存在する低環境負荷型の反応溶媒であり、その物性は高温、高圧である超臨界領域（温度 374 °C 以上、圧力 22.1 MPa 以上）を含めると、温度圧力のみを操作因子として幅広くかつ連続的に変化できるという特異な性質を持つ。このような特徴を化学反応の溶媒として利用した場合、1 種類の溶媒で多種類の液体溶媒に匹敵する能力を付与することが可能であることから、目的とする反応に適した溶媒環境を単一の物質で実現可能である。このため超臨界流体を用いた技術は、従来の有機溶媒に代替する反応溶媒として用いる次世代型の化学反応プロセスとなる可能性を有している。このことから、超臨界水は様々な反応系への適用が期待されており、亜臨界領域も含めた研究が近年活発化している。本研究では、この亜臨界、超臨界水反応場への固体触媒の導入を考えた。この反応場への固体触媒の添加は、廃棄物処理法としての高分解率の実現、2 次生成物の抑制、また、有機合成反応に関しても、高収率、高選択率の実現が可能であり、より効率的な反応系として適用できると考えられる。本研究では、亜臨界、超臨界水中の酸化反応系及び有機合成反応系における触媒添加効果の定量的な評価、及び、水自身や水の物性が触媒の活性に与える影響の定量的な評価を通じて、亜臨界、超臨界水反応場と固体触媒を組み合わせた系の化学的特徴を明確にし、反応工学的情報を蓄積することで、同系の基盤を確立することを目的とした。反応系としては排水処理への応用を考えた超臨界水酸化反応系と、有機溶剤の代替としての適用を考えた有機合成反応系への応用を考えた。

超臨界水酸化反応系として、固体触媒を用いた同反応についての反応工学的な解析を行い、フェノールをモデル物質として、触媒添加による分解速度や分解機構における効果や、物質移動過程を考慮した速度論的な解析を行い、同系の特徴について検討した。MnO<sub>2</sub> 触媒の添加によって、無触媒均一系と比較して反応速度が 2 ~4 桁程度上昇し、フェノール転化率の大幅な上昇が確認された。また、触媒系では分解機構が無触媒系と異なり、難分解性であるフェノールニ量体をほとんど生成することなく、効率的に完全酸化できることが分かり、工学的な側面からも固体触媒の適用が有効であると考えられる。ここで、フェノールの転化率は触媒の粒径によって大きく異なることが分かった。これは分解反応が物質移動過程に大きく影響を受けるためであり、その物質移動過程を計算によって考慮することで、触媒表面での真の反応速度を求めた結果、反応次数はフェノール濃度に 1 次、酸素濃度に 0.8 次、水濃度に -1.8 次となった。特に水の濃度に対しては負の影響を持つという興味深い結果が得られた。反応を Langmuir Hinshelwood の吸着モデルを仮定して考えることで、水が負の効果を持つのは、水がフェノールや酸素と競争吸着をし、触媒表面の活性点に吸着することでフェノールと酸素の吸着を阻害するためであると推測された。

次に有機合成反応系として、まずプロピレンをモデル物質として、酸触媒反応のひとつである水和反応を行い、数種の固体触媒と亜臨界、超臨界水を組み合わせた反応場における反応の特性を水の物性と関連付けて評価した。MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、水和反応を行ったところ、無触媒の場合と比較して、プロピレン転化率が飛躍的に上昇することが分かった。特に、ブレンステッド酸強度が強い触媒で高い転化率が得られた。このときほぼ 100 % 近い選択率で 2-プロパノールの生成が確認された。また、転化率は臨界温度近傍において極大を持ち、臨界点を越えた高温領域では反応が全く進行しないという特異的な結果が得られた。速度論的解析を通じて、この現象について定量的に見積もったところ、プロピレンの反応速度は水のイオン積の影響を大きく受けており、特に臨界温度近傍では水素イオン濃度が高いために、反応が促進されると推測された。この傾向は数種の固体触媒において同様であった。触媒表面での酸強度とバルクの物性との関係を考察したところ、バルクの物性、特にイオン積が変化することで触媒固体表面の電荷が変化し、それによって酸強度が変化するということが定量的に評価できた。結果的に酸強度が変化することで、水和反応に影響を与えていると考えられる。

さらに、上記のプロピレン水和反応における知見を踏まえ、他の酸触媒反応に本系を適用した場合の反応の特性について評価し、同系の拡張の可能性を検討した。具体的には、オレフィン類 (C2~C12) の水和反応、及び、クメンヒドロキシパーオキシド (CHPO) の分解反応、そして、アルキレーション反応について検討を行った。C2~C12 までのオレフィン類の水和反応によって、エチレンを除くオレフィン類について、ほぼ全ての条件で 90 %以上の高い選択率で 2-アルコールの生成が確認された。生成物はマルコフニコフ則に従って生成するものと考えられる。また、その基質転化率は臨界点近傍において極大を示す傾向が確認され、前章で述べたように、水のイオン積の影響を受ける反応であることが確認された。また、酸触媒反応の例として、CHPO の分解反応及びアルキレーション反応に、同系を適用した結果、それぞれ両反応とも酸触媒反応による生成物が確認されたが、同時に多くの副生成物の生成が確認された。これは高温条件であるために、様々な副反応が進行したためであると考えられる。

また、酸触媒反応以外の有機合成反応として部分酸化反応系についての検討を行い、数種の固体触媒による活性の違いや、その活性に対する水の効果について検討した。プロピレンをモデル物質として部分酸化反応を行い、無触媒系における反応の特徴を明確にした上で、その系に固体触媒を組み合わせ、触媒の添加効果を検討した。無触媒系における実験から、プロピレン部分酸化反応は水和反応とアリル酸化反応が平行して起こると考えられ、それによって 2-プロパノール、アクロレインが生成する。そしてアクロレインは二次的な分解をすることでアセトアルデヒド、CO、CO<sub>2</sub>に変化することが分かった。また、その両反応に対して、水のイオン積が大きく影響すると考えられ、これが水和反応に対してはプロピレンの付加される水素イオンの濃度が高いため、そしてアリル酸化反応に対しては、プロピレン分子からの水素イオンの引き抜きを担うと考えられる水酸化物イオンの濃度が高いためであると推測した。同系に数種の固体触媒を添加した結果、それぞれの触媒に特有の反応を選択的に促進させることが分かった。この固体触媒反応系に対して、水の物性は触媒の酸機能の向上にのみ効果があると考えられる。先の水和反応において述べたメカニズムによって水のイオン積が触媒表面の酸機能に大きく影響しており、この反応系においても水和反応に対して水の物性は大きな影響を与えた。他の酸化活性やエポキシ化活性に対しては水の物性の効果はないものと考えられ、これらの反応は触媒自身の活性や温度が要因となって反応が進行すると考えられる。

最後にこれまでに使用した固体触媒についての反応場における安定性について考察した。反応活性の経時変化及び実験結果の再現性を確認することで活性の低下について検討を行い、さらに反応に使用した後の固体触媒のキャラクタリゼーションを行い、使用前の状態と比較することで安定性の評価を行った。触媒の活性はほぼ全ての固体触媒において安定しており、被毒物質による活性の劣化が起きていないことが分かった。しかしながら、触媒は反応に使用することで結晶構造、表面積、細孔構造について大きく変化していることが確認された。ほぼ全ての金属酸化物触媒において、亜臨界、超臨界水中では触媒自身はその温度圧力条件において最も安定な構造に変化することが分かった。また、触媒の表面積及び細孔体積は超臨界水中で使用することで大きく減少することが分かった。しかしながら、この変化は極めて早く、数十分のオーダーで変化すると考えられる。担持触媒については、担体の結晶構造、表面積、細孔構造が変化するが、変化後も担持状態を維持していることが分かった。結晶構造、表面積、細孔構造の変化後は活性を維持することが分かった。その活性は無触媒系と比較してやはり高いものであり、長時間の使用においても本系が十分に適用できることが分かった。

以上の結果から、固体触媒と水を組み合わせた反応系について、その化学的な特徴を明確にし、反応工学的な知見を得た。この反応系は従来使用されてきた反応系と比較して、十分に効率的な反応が望める系である可能性を示すことができ、廃棄物処理法の観点からは、より効率的な処理法として、そして有機合成反応系の観点からは、環境調和型の新規且つ有望な反応系として、工学的な応用が可能であると考えられる。ここで述べられた知見はその応用に対する重要な知見となり得るものであり、その適用が期待される。