

審査の結果の要旨

氏名 富田 賢吾

本論文は「超臨界水中の固体触媒反応の反応工学的解析」と題し、超臨界水という特殊な反応場における固体触媒反応の化学的、工学的特徴を明確にすることによって、水中微量有害物質の完全分解や新規有機合成の反応場として適用するための基盤確立を目指した研究であり、全8章から成る。

第1章は緒言であり、研究の背景や目的が述べられている。まず、物質移動と反応の複合過程である固体触媒反応において、特徴的な輸送物性を有する超臨界水を反応場とすることにより、反応速度や機構が影響を受け、収率や選択性が変化する可能性があると考えた本研究の着想について述べている。次に、本研究に関連した既往の報告をまとめた上で、本研究の新規性や目的について論じている。

第2章では、本研究で用いた実験装置の構成と操作法、分析手法などの実験方法について述べている。本研究で対象としたそれぞれの反応系について、装置設計の根拠となった計算や実測に基づく検討過程や、用いた分析方法や条件などについて詳細に記述している。

第3章では、固体触媒を用いた超臨界水酸化反応について、反応工学的解析を行っている。工業排水中に多く含まれているフェノールをモデル物質として、 MnO_2 触媒を添加した系において、無触媒均一系と比較してフェノール分解反応速度が飛躍的に上昇することを示し、工学的な側面からも固体触媒の適用が有効であることを明らかにしている。さらに、その物質移動過程を考慮し、水密度の影響を含めた触媒表面での真の反応速度を決定している。水密度は反応速度に対して、負の影響を与えるという興味深い結果を示し、それが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考察している。

第4章では、プロピレンをモデル物質とした亜臨界、超臨界水中の水和反応についての反応工学的な解析について述べている。この反応によって2-プロパノールが100%近い高い選択率で生成することを示し、さらに、固体酸触媒を用いることで無触媒系と比較して、プロピレン転化率が飛躍的に上昇することを明らかにしている。また、その反応速度が水のイオン積に大きく影響していることを速度論的解析によって示し、この現象が水のイオン積の変化による触媒固体表面の酸強度の変化に起因することを定量的に説明している。

第5章では、第4章を踏まえた上で、他の酸触媒反応に本系を適用した場合の反応特性について評価している。まず、 $C_2\sim C_{12}$ のオレフィン類の水和反応について検討し、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-アルコールが生成することを実験的に示すとともに、いずれの場合も反応速度が水のイオン積の影響を受

けることを確認している。また、その他の酸触媒反応として、クメンハイドロキシパーオキシサイドの分解反応及びアルキレーション反応について検討し、本系の拡張性について議論している。

第6章では、プロピレンをモデル物質とした部分酸化反応を行い、数種の固体触媒による活性の違いや、その活性に対する超臨界水の効果について述べている。それぞれの固体触媒に特有の反応を選択的に促進されることを明らかにする一方、水のイオン積が触媒の酸機能の向上に効果があり、他の酸化活性やエポキシ化活性等に対しては水の物性の効果が大きくないため、気相や液相とは異なった生成物分布を与えることを示している。触媒の選択や水の物性の制御によって、生成物の選択性がある程度制御できることから、目的の反応をより効率的に進めるための反応場として期待できるとまとめている。

第7章では、第3章から第6章において使用した固体触媒の安定性について検討している。本研究で対象とする全ての反応系において、被毒物質による活性の劣化は起きず、長時間の使用においても十分に適用できることを明らかにしている。しかしながら、触媒はその温度圧力条件において最も安定な構造に相転移し、それに伴って結晶構造、表面積、細孔構造も変化するため、活性に変化が表れる可能性があることを示している。

第8章では、以上の結果を総括するとともに、本研究の応用の可能性を含めた今後の展望について述べている。固体触媒による反応促進の効果に超臨界水の特異的な物性を組み合わせることにより、有害化学物質の分解や有機合成反応に有効な反応場を形成する可能性が示され、本研究で得られた知見は、その基盤となる反応工学的情報を与えるものとして重要であると結んでいる。

以上要するに、本論文は、超臨界水中の固体触媒反応を反応工学的に解析し、触媒反応の速度や機構に与える超臨界水の影響をその特徴的な物性と関連づけて明らかにするとともに、自然界に大量に存在する水を反応溶媒として利用した環境調和型の新規かつ有望な反応系の可能性を示した点で、工学的に高い価値を有し、超臨界流体工学及び化学システム工学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。