

亜臨界水・超臨界水系の反応

東京大学大学院新領域創成科学研究科

秋月 信

本日の内容

亜臨界水・超臨界水中の反応の特徴、水の役割

亜臨界水中の反応：酸・塩基触媒反応

超臨界水中の反応：ラジカル反応

触媒利用

物質移動過程の影響

ある日のミーティング

緒言にて・・・

亜臨界水・超臨界水を用いることで、環境負荷の大きい酸触媒を用いなくても反応が進行し、また分解力が大きいので有機物を完全に無機化することができます。

質疑にて・・・

Q なぜその反応条件（温度・圧力）にしたのですか？

A 先行研究と同じ反応条件にしました。

亜臨界水・超臨界水中で反応を行う理由

反応が高速

例) 80°Cで10 hかけて行っている反応 ($E_A = 100 \text{ kJ/mol}$)

➡ 250°Cでは0.6 s、400°Cでは3 ms

有機代替溶媒（グリーンケミストリー）

グリーンケミストリーの12箇条^[1]

5. 補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを

高温高压水ならでの反応

[1]P.T. Anastas, J.C. Warner著, 日本化学会科学技術戦略推進機構編, グリーンケミストリー, 丸善, 1999

亜臨界水・超臨界水中で起こる反応

加水分解反応

水和反応・脱水反応

アルドール反応・レトロアルドール反応

転位反応

重合反応

熱分解反応

酸化反応・還元反応

etc...

望ましい反応を進行させ、望ましくない反応を抑制したい

反応における亜臨界水・超臨界水の役割

反応物

・生成物に加わる



触媒

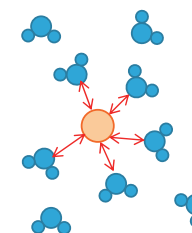
・反応前後で自身は変化せず、反応促進



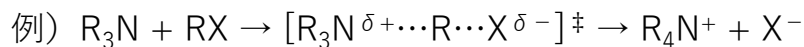
溶媒

・反応物を溶解

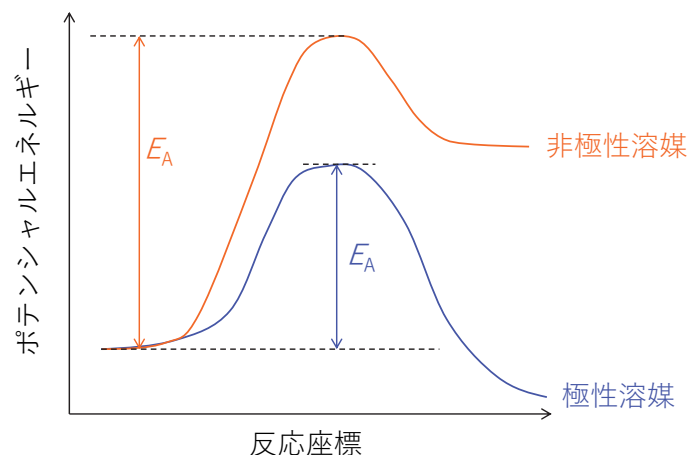
・反応速度が変化



溶媒効果による反応速度の変化

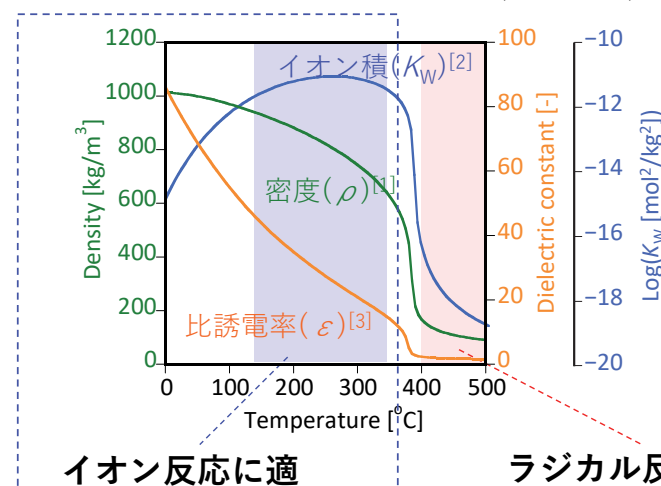


極性溶媒中で反応速度大



反応条件・水物性に応じた支配的反応の変化

水の諸物性の温度依存性 (25 MPa)

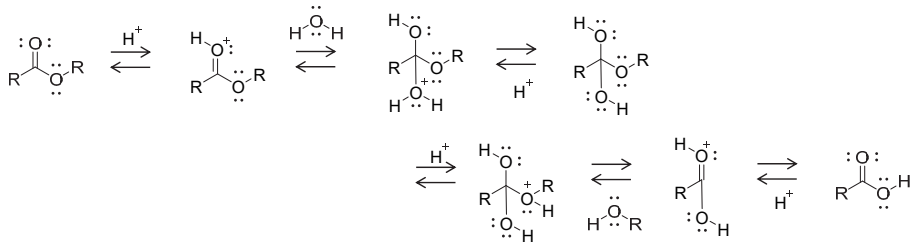


[1] W. Wagner et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31** (2002) 387-535. [2] A.V. Bandura et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006) 15-30. [3] M. Uematsu et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9** (1980) 1291-1306.

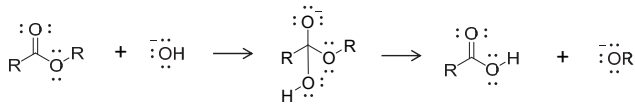
イオン反応の代表例：酸・塩基触媒反応

エステル加水分解反応の反応機構

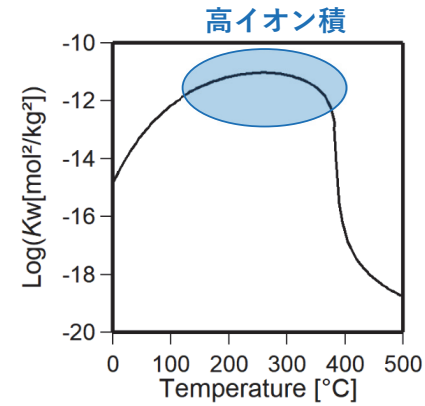
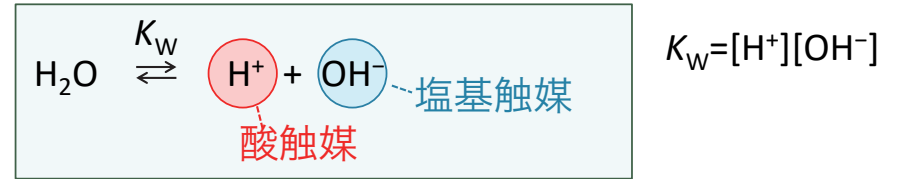
酸触媒



塩基触媒



亜臨界水の酸・塩基触媒効果



水の自己解離で生成する H^+ 、 OH^- が多く存在

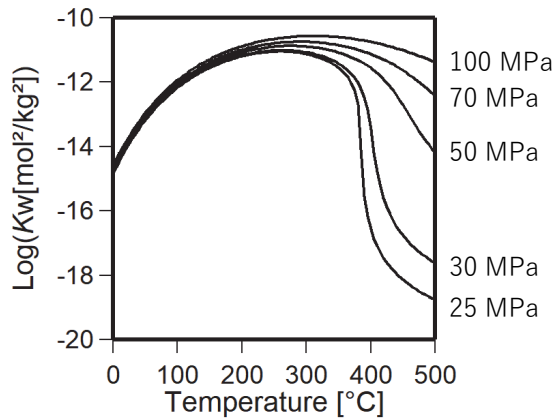
→ 酸触媒、塩基触媒効果



高温と相まって多くの反応が無触媒条件でも進行

酸・塩基触媒効果と反応圧力

各圧力におけるイオン積^[1]



高压では・・・

- ・ 亜臨界でイオン積増加
- ・ 超臨界でも高イオン積

そんな高压の実験が出来る？

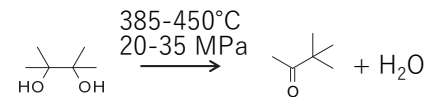
～70 MPaは比較的容易
100 MPaの実験例も^[2, 3]

[1] A.V. Bandura et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006) 15-30. [2] T.M. Aida et al., *J. Supercrit. Fluids*, **42** (2007) 110-119. [3] T. Fujii et al., *J. Supercrit. Fluids*, **58** (2011) 142-149.

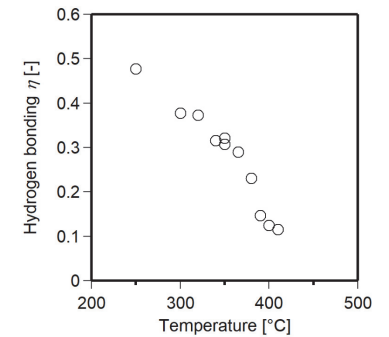
超臨界水の酸・塩基触媒効果

超臨界水中で、局所的に解離した水分子が酸触媒効果

ピナコール転位反応^[1]



亜臨界・超臨界水の水素結合^[2]



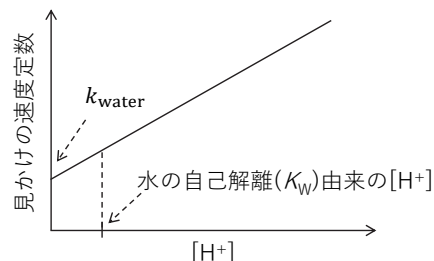
$\eta = 0$: 高温定圧の水蒸気
 $\eta = 1$: 25°C、0.1 MPaの水

[1] Y. Ikushima et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 1908. [2] Y. Ikushima et al., *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 5855-5860.

水分子の触媒効果

水分子が解離しない形態で酸・塩基触媒効果^[1,2]

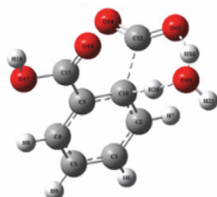
$$k_{\text{obs}} = k_{\text{water}} + k_{\text{acid}}[\text{H}^+]$$



・水分子が求核剤

・水触媒機構

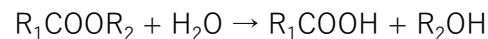
例) レトロアルドール反応^[3]、脱炭酸反応^[4]



[1] Y. Nagai et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77** (2004) 691. [2] S. Hunter and P. Savage, *Chem. Eng. Sci.*, **59** (2004) 4903. [3] T. Honma and H. Inomata, *J. Supercrit. Fluids*, **90** (2014) 1. [4] A. Legaspi et al., *Supergreen 2022*, Taipei/Online.

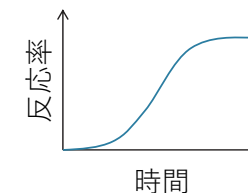
おまけ

エステルの加水分解反応は、亜臨界水・超臨界水中ではどのように進む？



亜臨界水

酸触媒機構・・・速度論的解析^[1]、置換基効果^[2]
→自触媒反応



塩基触媒機構（酸が分解する系）・・・活性化エネルギーの比較^[3]

超臨界水

水求核機構・・・速度論的解析^[1]

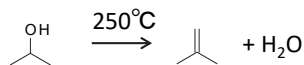
塩基触媒機構・・・速度論的解析^[4]

[1] P. Krammer and H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids*, **16** (2000) 188-206. [2] H.P. Lesutis et al., *Chem. Commun.*, (1999) 2063-2064. [3] J. Li and T.B. Brill, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 6171-6175. [4] H. Oka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 623-625.

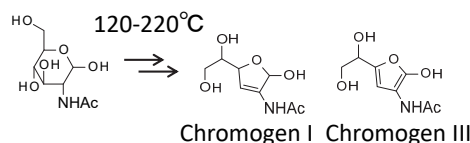
酸・塩基触媒効果の適用例

バイオマス由来物質の変換

脱水反応^[1]



クロモゲン合成^[3]

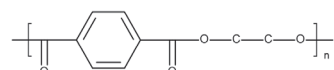


糖類の変換反応^[2]

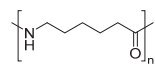


プラスチックのモノマー化

PET^[4]



ナイロン6^[5]

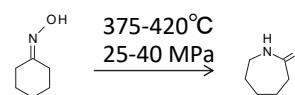


[1] X. Xu and M.J. Antal, Jr., *AIChE J.*, **40** (1994) 1524. [2] M.J. Antal, Jr. and W.S.L. Mok, *Carbohydrate Res.*, **199** (1990) 91-109. [3] M. Osada et al., *Green Chem.*, **15** (2013) 2960. [4] 阿尻ら, *化学工学論文集*, **23** (1997) 505-511. [5] 後藤ら, *高分子論文集*, **58** (2001) 548-551.

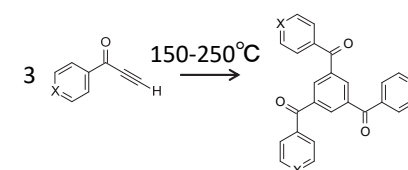
酸・塩基触媒効果の適用例

有機合成

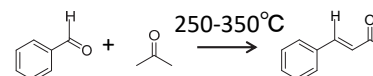
Beckmann転位反応^[1]



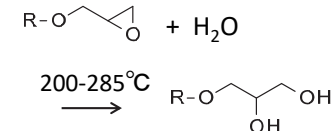
マイケル付加反応^[3]



アルドール反応^[3]



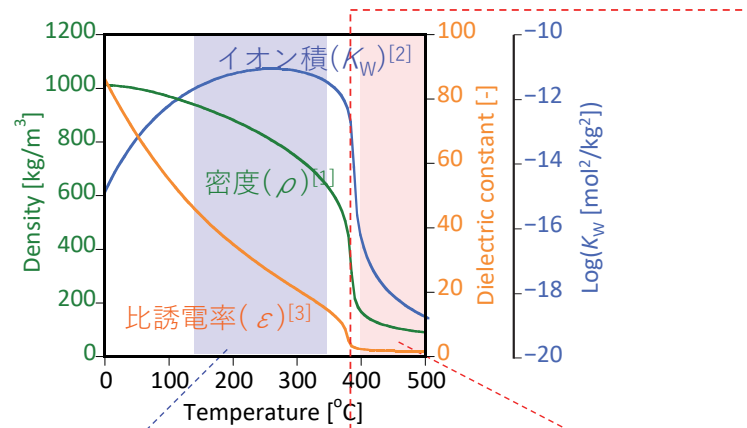
エーテルの加水分解^[4]



[1] Y. Ikushima et al., *Chem. Commun.*, (2002) 2208-2209. [2] C.M. Comisar and P.E. Savage, *Green Chem.*, **6** (2004) 227-231. [3] M. Tanaka et al., *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 606. [4] A. Saito et al., *Green Chem.*, **11** (2009) 753.

反応条件・水物性に応じた支配的反応の変化

水の諸物性の温度依存性 (25 MPa)



イオン反応に適

ラジカル反応に適

[1] W. Wagner et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31** (2002) 387-535. [2] A.V. Bandura et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006) 15-30. [3] M. Uematsu et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9** (1980) 1291-1306.

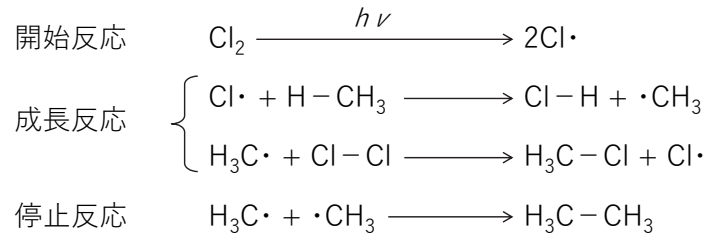
ラジカル反応

不対電子を持つラジカル種が関わる反応 (≠極性反応)

反応種	原系	生成系
ホモリシス	A-B	→ A· + B·
カップリング	A· + B·	→ A-B
不均化	2A·	→ A(-H) + A(+H)
付加	A· + =	→ A-
β開裂	A-	→ A· + =
原子移動(置換)	A· + B-C	→ A-B + C·

ラジカル反応

ラジカル連鎖反応



超臨界水中のラジカル反応

反応

熱分解、酸化分解、重合

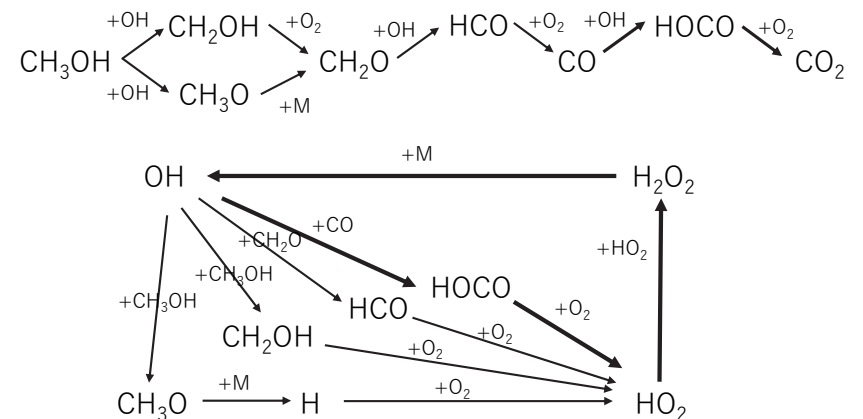
関連技術

超臨界水酸化、超臨界水ガス化、油化

超臨界水酸化反応

酸化剤(酸素)の共存下で、有機物を高速に二酸化炭素と水まで分解

例) メタノールの超臨界水酸化反応($\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)^[1]



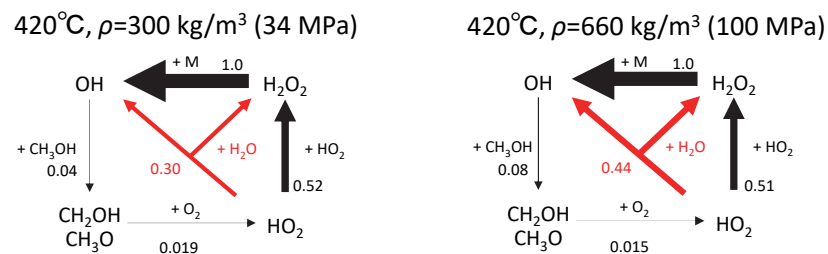
[1] E.E. Brock et al., *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15834-15842.

水に関わる反応

気相燃焼反応と同様のメカニズム

超臨界水の存在は各素反応の速度に大きく影響

例) メタノールの超臨界水酸化反応と水の密度^[1]



[1] T. Fujii et al., *J. Supercrit. Fluids*, **58** (2011) 142-149.

2022/11/28-29 超臨界流体部会2022年度基礎セミナー

21

触媒の利用

反応速度・選択性の向上を目的とし、
亜臨界水・超臨界水中の反応でも多くの利用例

- ・均一系触媒
- ・固体触媒

亜臨界水・超臨界水中で用いる触媒

- ・液相反応、気相反応で有効な触媒が利用可
- ・活性、選択性、安定性の差に注意

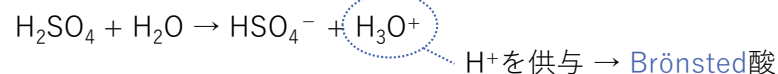
2022/11/28-29 超臨界流体部会2022年度基礎セミナー

22

均一系触媒

- ・ Brönsted酸触媒、塩基触媒

無機酸 (H_2SO_4 、 HCl)、無機塩基 (NaOH 、 Na_2CO_3)、有機酸



亜臨界水・超臨界水中での特徴

- ・ 少量の添加で反応促進

例) $7.55 \times 10^{-6} \text{ M}$ (375°C、40 MPa) の H_2SO_4 が ϵ -caprolactam 収率を大幅に向上^[1]

- ・ 炭酸の利用

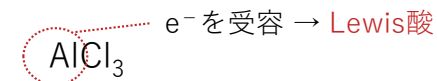
[1] Y. Ikushima et al., *Chem. Commun.*, (2002) 2208-2209.

2022/11/28-29 超臨界流体部会2022年度基礎セミナー

23

均一系触媒

- ・ Lewis酸触媒



金属塩・・・亜臨界水・超臨界水中で高速に加水分解
→ 材料合成

水耐性を持つLewis酸は利用可能な場合あり

例) $\text{In}(\text{OTf})_3$ (Tf: CF_3SO_3) を触媒としたアニソールの加水分解^[1]

- ・ 錯体触媒

例) PdCl_2 を触媒とした菌頭カップリング^[2]

有機溶媒と比較して、触媒回転速度(TOF)が極めて早い

[1] N.A. Rebacz, P.E. Savage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 3562-3569. [2] H. Kawanami et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 5129-5132.

2022/11/28-29 超臨界流体部会2022年度基礎セミナー

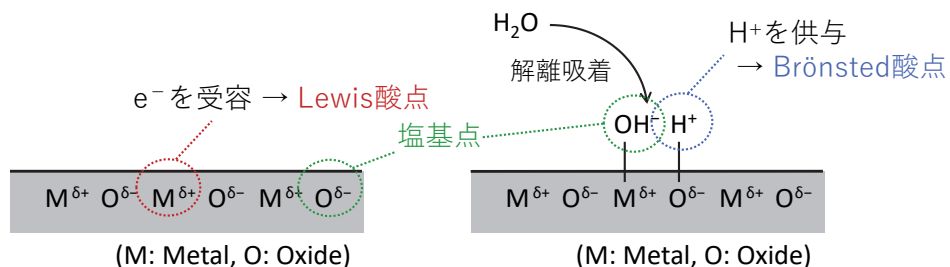
24

固体触媒

固体表面の活性点が反応を促進

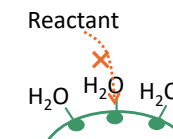
酸・塩基触媒、酸化触媒、(貴)金属触媒

・ 固体酸触媒 (金属酸化物: MO_x) の活性点

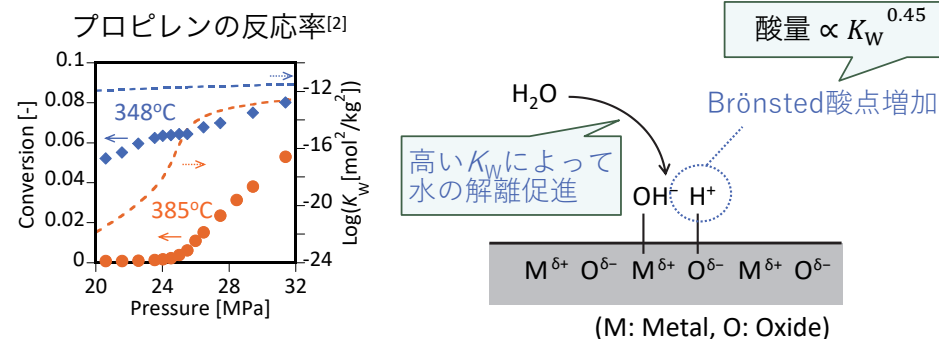


固体酸触媒反応と水の役割

・ 水が酸点を被毒し、反応抑制^[1]



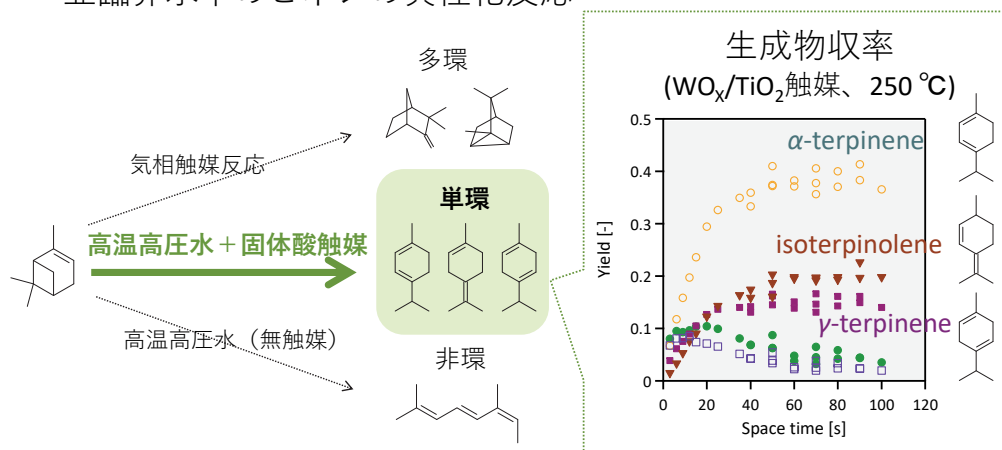
・ 圧力増加で反応速度増加^[2-4]



[1] T. Okuhara, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3641-3665. [2] K. Tomita *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002) 3341-3344. [3] P.Q. Yuan *et al.*, *Catal. Commun.*, **12** (2011) 753-756. [4] M. Akizuki and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, **141** (2018) 173-181.

固体酸触媒反応と水の役割

・ 亜臨界水中のピネンの異性化反応^[1]



高温高压水の高いイオン積が
 固体触媒反応に影響
 ⇒ 特異な生成物選択性

[1] M. Akizuki and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56** (2017) 6204-6212.

亜臨界水・超臨界水中の反応と物質移動過程

超臨界水の持つ高い有機物の溶解性や高拡散性

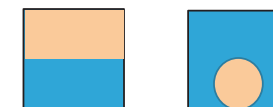
→ 一般的には物質移動過程の影響は小さい (反応律速)

例) 超臨界水酸化反応

水と有機物、酸素が均一相を形成
 → 相間の物質移動過程が律速とならない (⇔湿式酸化反応)

対象の反応系、反応条件によっては、反応制御に重要

・ 2相系になる場合、固体の反応



・ 固体触媒反応

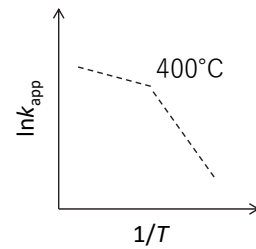
・ 反応が高速な場合

固体の反応

炭素の超臨界水酸化反応^[1]

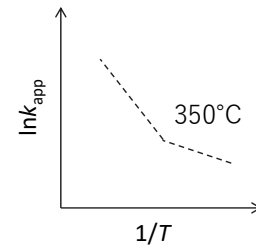
- ・ 高温で温度依存性小
低温：表面反応律速
高温：物質移動過程律速

Arrheniusプロットの概形



セルロースの加水分解反応^[2]

- ・ 高温で温度依存性大
低温：表面(不均一)反応
高温：水に溶解し、均一反応



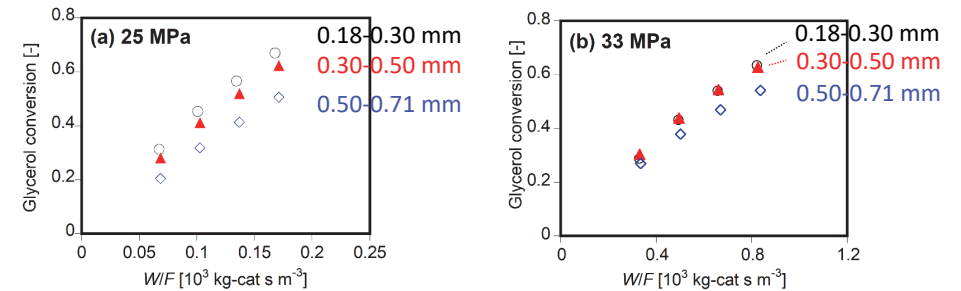
[1] S. Koda et al., *Combust. Sci. Technol.*, **178** (2006) 487-507. [2] M. Sasaki et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000) 2883-2890.

固体触媒反応

固体触媒・・・細孔が存在し、細孔内部の比表面積大
細孔内の物質移動律速に有利な場と考えられるが、
反応速度に影響する場合も



触媒の粒径とグリセリンの脱水反応速度 (400°C) ^[1]

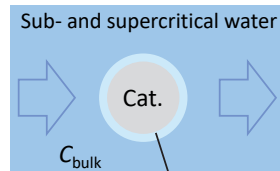


[1] M. Akizuki, Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, **84** (2013) 36-42.

物質移動過程の影響評価^[1]

触媒粒子外

→ 流体中と表面の濃度差による評価

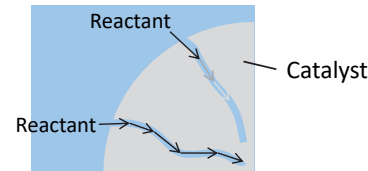


$$\frac{c_{\text{bulk}} - c_{\text{surface}}}{c_{\text{bulk}}} < \text{数}\%$$

→ 物質移動過程は無視できる

触媒粒子内

→ Thiele numberによる評価



$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k \rho_p}{D_e}}$$

ϕ : Thiele number
 R : 粒子径
 k : 反応速度定数
 ρ_p : 触媒密度
 D_e : 有効拡散係数

反応律速: $\phi \leq 0.1$ 、拡散律速: $\phi \geq 5$

[1] 化学工学会編, 化学工学便覧第7版, 丸善, 東京, 2011.

おわりに

- ・ 反応における水の役割は、亜臨界水と超臨界水で大きく異なる
望ましい反応・反応場を想像して、反応条件を設定
- ・ 無触媒でも有用な反応場
触媒の利用も有効
一般的な液相・気相触媒反応との相違に注意
- ・ 反応系によっては、物質移動過程の考慮が重要