

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

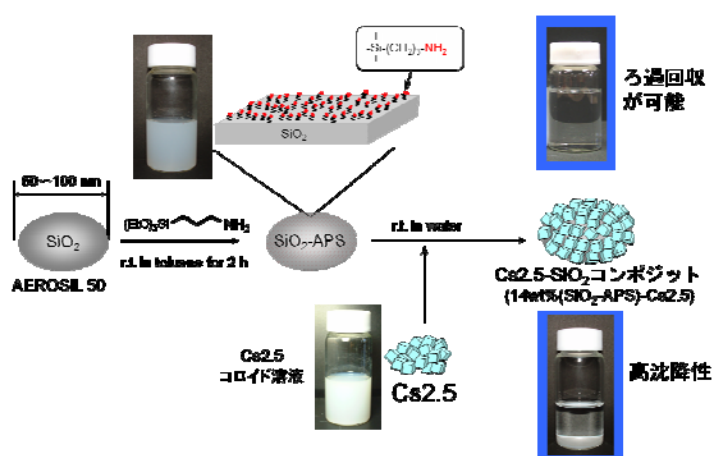
大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-2. 反応媒体
小項目	2-2-1. 水溶媒反応 1 (酸触媒)

概要 (200字以内)	
<p>環境負荷の大きい硫酸プロセスを、低環境負荷型固体酸触媒プロセスへと転換するためには、水中で機能する高活性な固体酸触媒 (水中固体酸) の開発が必須である。高シリカゼオライト、リン酸ジルコニウム、硫酸化炭素材料、ヘテロポリ酸塩が水中固体酸の例である。酸強度と疎水性の高度制御による、水中固体酸の高活性化と選択性制御が課題。また、耐熱性水中固体酸の開発とそれによる高難度水中触媒反応の実現が望まれる。</p>	<p>水関連反応</p> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{COOR}'$ <p>水中固体酸 (Water-tolerant solid acid)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>高シリカゼオライト</li> <li>ヘテロポリ酸塩</li> <li>硫酸化炭素材料</li> <li>リン酸ジルコニウム</li> </ul>
現状と最前線	
<p>現在の化学工業では硫酸などの液酸が多く用いられている。しかし、反応後に発生する多量の廃酸および中和塩や酸廃水は、環境に大きな負荷を与えておりその低減が強く望まれている。また、反応によっては発生した希硫酸を濃縮一再用するため、多大なエネルギーが必要である。液酸プロセスを固体酸プロセスへと転換できれば、環境負荷が大幅に低減されるが、現状はほとんど進んでいない。理由のひとつは、水の中で機能する固体酸がほとんどないからである。硫酸が用いられる反応は、水和反応、脱水反応、エステル化、加水分解など水が反応に関与しているものが多い。通常固体酸は、水中もしくは多量の水蒸気が存在する条件で、酸点が水の被毒を受け機能しない。水の中で機能する固体酸 (水中固体酸 “Water-tolerant solid acid) の開発が、固体酸プロセスへのプロセス転換に必須である。</p> <p>水中固体酸の代表例は、高シリカゼオライトである。高シリカ H-ZSM-5 は、水の中での酸触媒反応に高い活性を示す。この触媒を用いたシクロヘキセン水和プロセスが工業化されている。類似の系で、高シリカ MCM-22 がシクロペンテン水和に高活性、高選択性を示すことが報告されている。いずれの反応系も、ゼオライトの細孔サイズと基質の分子サイズのマッチングが重要である。</p> <p>リン酸ジルコニウム、硫酸化炭素材料、ヘテロポリ酸塩も、水中酸触媒反応に活性を示す。<math>\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}</math> のプロトン (<math>\text{H}^+</math>) を大きなカチオンの <math>\text{Cs}^+</math> で置換した <math>\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}</math> (以後 <math>\text{Cs}_{2.5}</math> と略す) は、高表面積かつ <math>\text{Cs}</math> 塩のなかで表面酸量が最大となる。<math>\text{Cs}_{2.5}</math> の大きな特徴は、水中酸触媒反応に著しく高い活性を示すことである。<math>\text{Cs}_{2.5}</math> は水中での酢酸エチル加水分解反応に、</p>	

既存の水中固体酸H-ZSM-5ゼオライトの約3倍高活性（重量あたり）であり、酸点あたりでは7倍もの高い活性を示す。Cs2.5の水中での高い酸触媒活性は、その表面疎水性と強酸性によると考えられている。さらにCs2.5はメソ細孔を有し、より嵩高い分子の水中酸触媒反応（例えば、2-メチルフェニルアセテートの加水分解）にも非常に高活性を示す。

Cs2.5は非常に高い水中酸触媒活性を示し、硫酸を代替する固体酸として大いに期待されるが、実使用に際して二つの大きな問題が残っていた。一つは、反応溶液中へのCs2.5の溶解であり、もう一つは、Cs2.5が微粒子であるために沈降性が低く、かつ濾過では触媒回収ができないことである。

これらの問題は、塩基性シラン化合物の3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)で修飾したアモルファスシリカ(SiO<sub>2</sub>-APS)の表面にCs2.5微粒子を固定化したコンポジット触媒により解決された(図)。コンポジット触媒の沈降性は高く、かつ濾過でほぼ100%の触媒を回収できた。また、コンポジット触媒の水への溶解性は極めて低い。コンポジット触媒は、水中酸触媒反応にCs2.5と同等の高い活性を示した。



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

既存の固体酸よりも、さらに高活性な水中固体酸触媒の開発。劣化の抑制および触媒再生法の確立。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

水中固体酸の酸強度の高度制御。特に、より強酸性な水中固体酸の開発。水中固体酸触媒反応の選択性制御。水中での耐熱性が高い水中固体酸の開発。それによる、高難度水中酸触媒反応の実現。

キーワード

水中固体酸・ヘテロポリ酸・ゼオライト・水和反応・硫酸

(執筆者：神谷 裕一)