

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境システム

令和2年度

修士論文

エステル交換反応をモデル反応とした

超臨界メタノールが固体塩基触媒反応に与える影響の

速度論的検討

2021年1月21日更新

指導教員: 秋月 信 講師

張 瑞子

目次

第 1 章 緒言	4
1.1 超臨界メタノールの特徴.....	4
1.2 固体触媒の特徴.....	7
1.2.1 固体触媒とは	7
1.2.2 固体触媒の酸・塩基性質	8
1.2.3 固体塩基触媒	9
1.3 固体塩基触媒反応.....	10
1.4 超臨界メタノール中の固体塩基触媒反応.....	10
1.5 既往研究.....	13
1.5.1 常温常圧下のメタノールにおける固体塩基触媒反応例.....	13
1.5.2 超臨界メタノール中における無触媒の有機反応例.....	14
1.5.3 超臨界流体中における固体触媒反応.....	16
1.5.3.1 超臨界流体と固体触媒の相性	16
1.5.3.2 超臨界水中の固体触媒添加効果.....	16
1.5.3.3 高温高圧水中での固体酸触媒の反応挙動の解析	18
1.5.4 高温高圧メタノール中の固体塩基触媒反応.....	19
1.6 モデル反応の説明.....	20
1.6.1 エステル交換反応に関する説明	20
1.6.2 トリブチリンに関する説明	21
1.7 研究目的.....	21
第 2 章 実験方法	23
2.1 試薬.....	23
2.2 固体触媒調製法.....	23
2.2.1 回分式反応器を用い、触媒の安定性実験における固体触媒調製法	23
2.2.2 固定床流通式反応器を用いた実験における固体触媒調製法	24
2.3 実験操作.....	24
2.3.1 回分式反応器の概略および実験手順.....	24
2.3.2 固定床流通式反応装置の概略と実験手順.....	26
2.4 分析方法.....	28
2.4.1 水素炎イオン化検出器つきガスクロマトグラフィー(GC-FID).....	28
2.4.2 ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)	30
2.4.3 X線回折法(XRD)	30
2.4.4 ガス吸着法による比表面積/細孔分布測定(BET)	31

2.5 用語の定義.....	31
第3章 触媒の安定性実験.....	33
3.1 実験方法.....	33
3.2 XRD 測定結果.....	35
3.2.1 CaO の測定結果.....	35
3.2.2 Mg(OH) ₂ の測定結果.....	37
3.3 比表面積と細孔体積の測定.....	40
第4章 トリブチリンのエステル交換反応.....	41
4.1 生成物質の定性.....	41
4.2 生成物質に関する定量分析.....	44
4.3 中間生成物の濃度と触媒粒径の関係.....	48
4.4 生成物質に関する選択性.....	50
4.5 トリブチリンのエステル交換反応の反応経路.....	51
第5章 触媒の粒径の変化が反応速度に与える影響の検討.....	52
5.1 固体触媒の粒径が転化率と収率に与える影響を検討する実験.....	53
5.2 各粒径ごとに、反応速度の見積もりの結果.....	55
5.3 固体塩基触媒の粒子粒径が拡散過程に与える影響の評価.....	60
5.3.1 触媒粒子外表面における物質移動過程.....	60
5.3.2 触媒粒子内での物質移動過程の影響の評価.....	65
5.3.3 固体塩基触媒の粒子粒径が拡散過程に与える影響の評価の結果.....	68
5.3.3.1 触媒粒子外表面における物質移動過程の評価の結果.....	69
5.3.3.2 触媒粒子内での物質移動過程の影響の評価.....	69
5.4 触媒設計.....	70
第6章 圧力が反応に与える影響の検討.....	71
6.1 反応圧力がトリブチリンと酪酸メチルの収率に与える影響.....	72
6.2 反応圧力が拡散過程に与える影響の検討.....	74
第7章 結言.....	76
<参考文献>.....	77
<謝辞>.....	79

第1章 緒言

1.1 超臨界メタノールの特徴

Fig.1 に流体の状態図を示した。基本的に物質は、気体を加圧すると液体に、液体を減圧すると気体になる。高温条件では、気体を液体にするにはより高い圧力が必要である。液体は高温では緩やかな構造を形成し、密度が低くなっているため、温度上昇とともに徐々に気体の密度と液体の密度が近づき、最終的には同じ密度に到達する。その際の温度や圧力はそれぞれ臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c と呼ばれる。超臨界流体とは、Fig.1 に示されるように臨界温度(T_c)、および臨界圧力(P_c)を超えた非凝縮性高密度流体と定義される。Table.1 に代表的な物質の臨界点を示す。各物質ともここに示される臨界温度(T_c)・臨界圧力(P_c)を超えた状態で超臨界流体となる^[1]。本研究では、超臨界メタノールを用いるため、超臨界メタノールについて重点的に説明する。

メタノールでは、臨界温度 T_c は 239°C、臨界圧力 P_c は 8.09 MPa である。それ以上の温度では気体を圧縮しても液体に変化せず超臨界メタノールとなる。一方、臨界温度・臨界圧力以下の温度および圧力の状態で、高温高压状態であるメタノールは超臨界メタノールに対して亜臨界メタノールと名付けられている。また、亜臨界メタノールと超臨界メタノールを一括りにする際は、高温高压メタノールという言葉を使用する。

高温高压メタノールは、常温のメタノールとは異なる性質をもつ。Fig.2 に示す図はメタノールの粘度^[2]と比誘電率^[3]の温度依存性のグラフで、Fig.3 に示す図は 250°Cでのメタノールの密度^[2]の圧力依存性のグラフである。グラフの通り、常温下のメタノールの粘性と比誘電率が高いのに対して、温度が上昇すると、メタノールの粘性と比誘電率は低下する。超臨界状態でのメタノールは低い粘性と比誘電率を持つ。粘性が低いと、反応溶媒としての超臨界メタノールを用いると、反応物質の拡散速度は反応溶媒としての常温下のメタノールよりも速い。また、比誘電率が低いと、通常は2相に分離する有機物質とメタノールの間にある界面が消え、均一相を形成できる。よって常温下のメタノールに溶解することが困難な有機物質は超臨界メタノールにはよく溶解でき、反応を急速に進行させることが可能である。この二つの特徴は超臨界メタノールがもつ特殊性である^[4]。また、高温状態でのメタノールに加圧すると、メタノールの密度が上昇する。特に臨界圧力の近傍で急激的に変化する。液体並みの高い密度をもつために物質を溶解

する能力も高いが、気体と同様に粘性は低くよく拡散する。さらに、超臨界メタノールは、気液相転移がないため、温度と圧力を操作変数として、密度を理想気体に極めて希薄な状態から、液体に相当する高密度な状態まで連続的に変化させることができ、諸物性値の大幅な制御が可能である。これは、高温高压メタノールの大きな特徴の一つである^[5]。

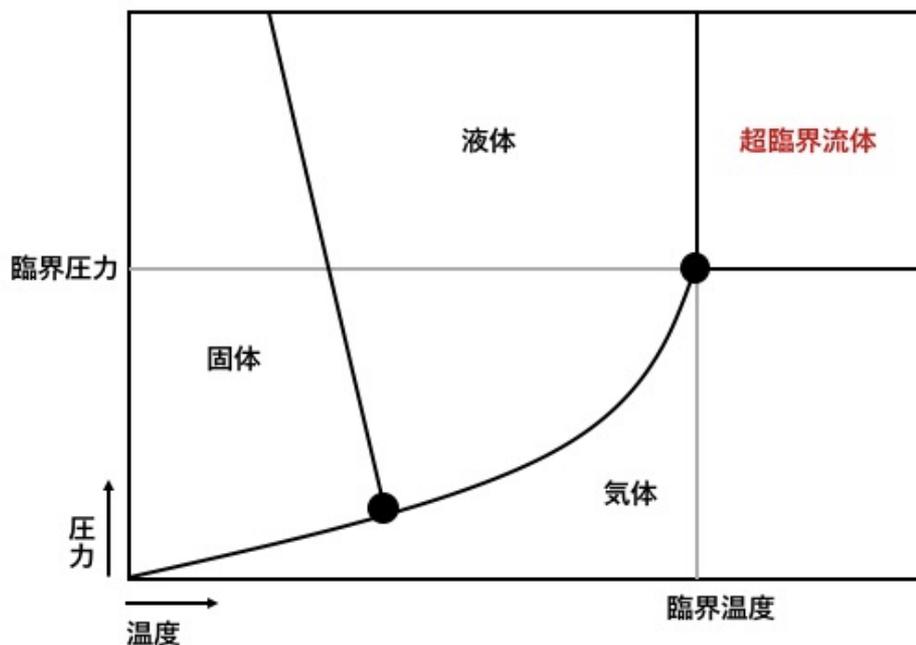


Fig.1 流体の状態図^[1]

Table.1 各物質の臨界温度[T_c]と臨界圧力[P_c]^[5]

物質	T _c [K]	P _c [MPa]
二酸化炭素	304.12	7.374
水	647.14	22.064
メタン	190.56	4.599
エタン	305.32	4.872
プロパン	369.83	4.248
メタノール	512.64	8.097
エタノール	513.92	6.148

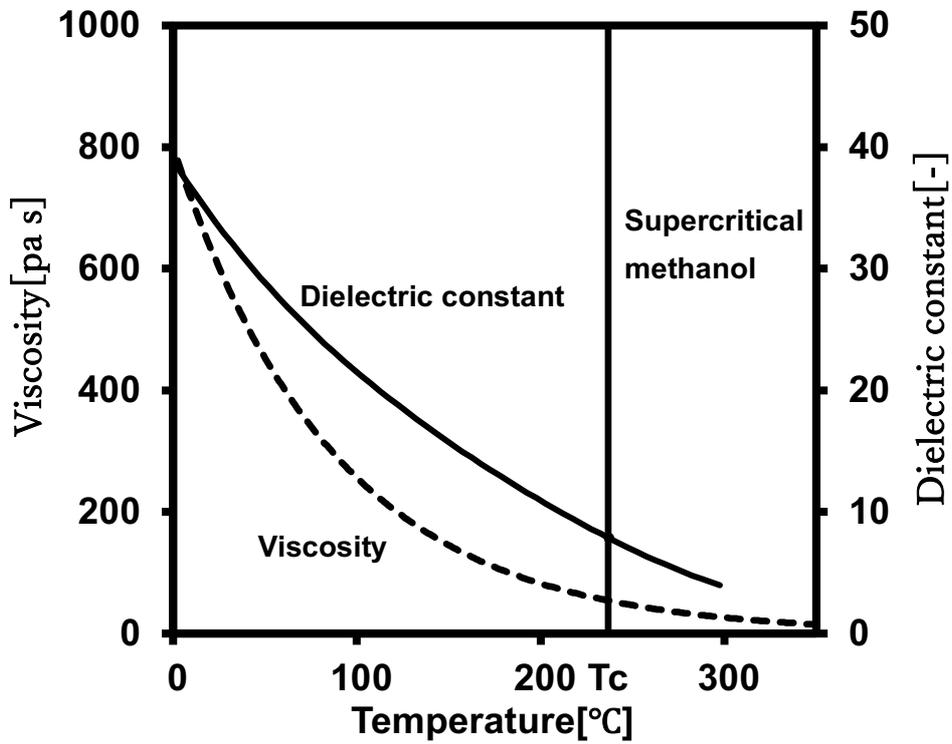


Fig.2 10MPa における超臨界メタノールの粘度と比誘電率の温度依存性^{[2][3]}

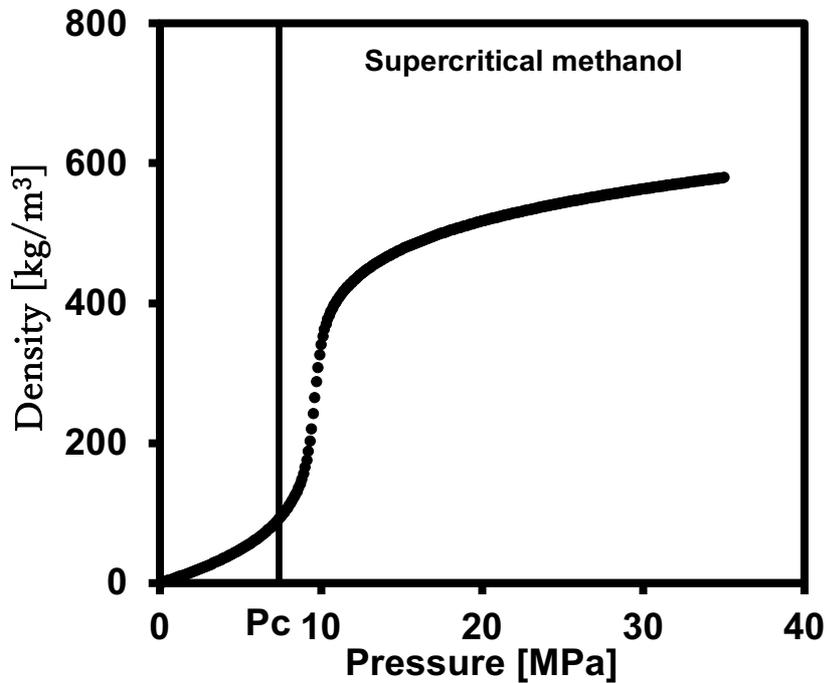


Fig.3 250°Cにおける超臨界メタノールの密度の圧力依存性^[2]

1.2 固体触媒の特徴

本節では、化学反応の制御に重要な役割をもつ固体触媒について、基本的な情報をまとめた。

1.2.1 固体触媒とは

物質が化学反応を起こすためには、反応物は一旦、原子間の組み換えを起こしやすい状態(活性化状態)になる必要があり、この状態になるためのエネルギーを活性化エネルギーと呼ぶ。触媒を用いると、この活性化エネルギーが下がり、反応が進行しやすくなる。触媒とは、化学反応の系内に少量存在し、反応速度を著しく速めたり、特定の化学反応だけを起こしたりするが、それ自身は反応の前後でほとんど変化しない物質である。

触媒の4要素について記述する。前で述べたように、触媒の第一のはたらきは、化学反応の速度を速め、“活性”を上げるものであるが、いくつかの素反応が組み合わさった複合反応では加速させる素反応を選ぶことにより“選択性”を変えることも可能である。また、反応の進行に伴い、副生成物が堆積して触媒の“寿命”に深刻な影響を及ぼすことも少なくないし、環境に悪影響を及ぼす“環境負荷”の大きい触媒反応もある。触媒の性能を議論するには、これらの4つの要素が特に重要である^[6]。

触媒は、大きく分けて二つの種類に分けることができる。均一系触媒と不均一系触媒である。均一系触媒は、溶液などに溶けて働く触媒で、酸や塩基、金属に有機化合物が結合した錯体触媒などがある。均一系触媒は、多くの有機合成反応に用いられており、反応物質とともに溶けて働くことから、目的の反応のみを特異的に行う場合などに適している。もう一方の不均一系触媒は、固体状態のまま働く触媒で、金属酸化物、活性炭やアルミナなどの担体に貴金属などの活性成分を固定化させた担持触媒などがある。不均一系触媒は固体触媒とも呼ばれる。触媒の形態や安定性、選択性、触媒の分離や再生に関する均一系触媒と固体触媒の類似点と相違点を **Table. 2**^[6]にまとめて示す。

均一系触媒と比較して、固体触媒は反応後に分離することが容易であり、再使用することが可能である。また、反応物が気体でも液体でも安定性に優れ、活性も高く、使用できる反応温度領域も広い。本研究では、超臨界メタノールに対して不均一に作用する触媒である固体触媒を用いている。

Table. 2 均一系触媒と固体触媒の類似点と相違点

触媒の特性	均一系触媒	固体触媒
形態	水溶液、有機溶媒に溶けている状態が多い	金属もしくは金属酸化物で、無機担体に担持された場合が多い
反応相	液相が多い	多くは気相反応物/固体表面
活性	低い	高い
選択性	高い	低い
分離	困難	容易
回収・再生	困難	容易

1.2.2 固体触媒の酸・塩基性質

固体触媒がもつ重要な性質として、酸・塩基性質である。酸・塩基による反応は極性反応の典型的なものである^[7]。そのため、酸・塩基性質は有機合成反応には必要不可欠な性質である。固体酸とは塩基を化学的に吸着する固体であり、正確にいうと反応物質にプロトンを与えるか、反応物質から電子対を受取る固体である。固体塩基は逆にプロトンを受取るかもしくは電子対を与える固体である。ここで、固体表面の酸および塩基性質についてのべる。固体表面の酸・塩基性質を完全に表現するには、酸強度・塩基強度、酸量・塩基量、酸の種類・塩基点の種類を明らかにしなければならない。

酸強度というのは、酸点が塩基にプロトンを与える能力もしくは塩基から電子対を受取る能力である。同様に、塩基強度というのは、塩基点が酸点からプロトンを受取る能力もしくは酸点に電子対を与える能力である。固体触媒が関与する化学反応には、反応物質が酸点や塩基点に吸着し、中間体を形成する。中間体が形成しやすいほど、酸や塩基が強いか弱いといえる。

酸量や塩基量というのは、固体表面の酸点や塩基点の数であり、通常単位重量 1 g もしくは単位表面積 1 m² 当りの酸点や塩基点の数もしくはモル数として表される。量が多いほど、反応できる場所が多いと意味する。

酸の種類や塩基点の種類というのは、固体表面の活性点の種類を表す。具体的な例として、酸の種類には Brønsted 酸(H⁺)、Lewis 酸(M⁺)があり、塩基点の種類には、O²⁻や水酸基(OH)がある。酸や塩基点の種類が異なることによって、起こる反応も異なる。

1.2.3 固体塩基触媒

固体塩基触媒とは、固体表面が塩基性を示し、塩基触媒作用を有する固体触媒のことである。

有機合成分野には重要な有機人名反応が多数存在するが、その反応は酸性によるものよりも塩基性によって促進されるものが多い。塩基触媒の方が有機合成分野に重要な役割を持っていると考え、本研究では固体塩基触媒に着目し、固体塩基触媒の利用を選択した。

本研究では、取り扱う触媒として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を選択している。この理由を以下に記述する。実験は高温高压メタノール中で行われるため、この条件で安定に存在可能な固体触媒を用いなければならない。固体塩基触媒を選択する原則は、複雑な手順で作る必要がなく、なるべく実験室に現有な薬品を使用することである。このため、最初は考えていたのは CaO である。 CaO は入手が容易で安価な固体塩基触媒であり、その表面は有機合成反応に対する触媒作用を有するものの、均一触媒として作用する水酸化アルカリの活性に遠く及ばないことが報告されているが、真空下の焼成によって得られた酸化カルシウムは、強力な固体塩基触媒であることが知られている^[8]。しかし、触媒安定性実験を通じて超臨界メタノール中での CaO の安定性を測定した結果、 CaO は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの水酸化化合物に転化したことが分かった。この部分に関する詳細は後述する。そのため、金属酸化物をやめ、金属の水酸化化合物に切り替えた。超臨界メタノール中で固体塩基触媒を用いて、有機合成反応に関する研究例は少ないが、メタノールの各方面の性質は水と良く似ているので、固体塩基触媒が高温高压水中の状況を考えることにより、固体塩基触媒が超臨界メタノール中の状況を考えることができる。高温高压水中では Al 、 Ce 、 Mo 、 Ti 、 Zr の酸化物が固体酸・塩基触媒として用いられることが多いが、これらの金属酸化物は酸性と塩基性を両方もち、さらに酸化還元作用を持っているものもある^[1]。しかし本研究では、固体触媒の塩基性だけに注目するため、酸と酸化還元作用を発揮する金属化合物を避ける。そのため、安定性は前述の金属酸化物よりは劣るものの、高温高压水中では比較的安定なアルカリ土類金属の酸化物である MgO の方が都合がよかった。しかし、 MgO は CaO と同様にメタノール中で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化するので、実験では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を選択した。

1.3 固体塩基触媒反応

固体塩基触媒反応について述べる。固体塩基触媒が関与する化学反応は固体塩基触媒反応と呼ばれる。固体塩基触媒は液体と接触すると、境膜を形成する。境膜とは、固液、固気接触系、もしくは二相流体系において流体が相対運動をしている場合に相境界に存在する、層流状態が保たれている極薄い領域のことである。この領域においては、熱の移動は熱伝導、物質に移動は分子拡散によって起こると考えられる。固体塩基触媒反応は、以下の4つの素反応に大きく分けられる^[5]。

- ① 触媒表面への反応物の拡散
- ② 触媒表面での吸脱着を含む化学反応
- ③ 生成物の流体本体への逆向きの拡散

このうち、①と③は物理的過程でさらに、a)触媒粒子外部境膜内の拡散、b)触媒粒子の細孔内拡散に分けられる。これらを総合した総括反応速度は、各速度過程の複雑な関数になる。

複数の素反応が組み合わさり、逐次的に複合反応が進行する場合、各素反応の速度は同程度とは限らず、全反応の速度がその中のとくに遅い素反応の速度で決まってくる場合がある。このようなとくに遅い素反応を全反応の律速段階とよばれる。

1.4 超臨界メタノール中の固体塩基触媒反応

超臨界メタノール中の固体塩基触媒反応は常温常圧下での固体塩基触媒反応と比較し、異なる点について記述する。上述した通り、常温下のメタノールと比較し、超臨界メタノールの粘性が小さく、高い拡散性をもつことが、超臨界メタノールの一つの大きい特徴である。このような特徴は固体塩基触媒反応にはどのようなことが期待されるでしょうか。

超臨界メタノールの性質が固体塩基触媒反応にもたらす利点を明らかにするために、常温下のメタノールと超臨界メタノール中における固体塩基触媒反応の概念図を **Fig. 4** に示した。触媒表面と触媒内部に存在細孔は白い丸で表し、触媒の細孔にある塩基点は「Base site」の略である「B」で表す。反応物質とメタノール分子はそれぞれオレンジの丸と青い丸で表現する。

上述したように、固液二相の状態に存在する固体塩基触媒は触媒粒子の表面近傍では境膜が存在する。また、固体触媒反応の第一歩は、反応物質が触媒表面への拡散である。

細かくいうと、まず、反応物質が流体本体から、境膜を超え、触媒表面に到達する。その後、触媒表面に存在する細孔内に拡散する。

常温下のメタノールは、粘性が高く、拡散性が低い。そのため、メタノール分子が反応物質を連れ、固体塩基触媒の外表面にある境膜を通り抜け、触媒表面とその内部にある細孔内の塩基点に到達する速度が小さい。この場合、反応速度が拡散律速となる可能性がある、一方、超臨界メタノールは、粘性が低く、拡散性が高い。そのため、メタノール分子が反応物質を連れ、境膜を通り抜け、塩基点に到達する速度が大きい。この場合、反応速度が拡散律速になりにくいと考えられる。このようなことから、超臨界メタノール中の固体塩基触媒反応は常温下のメタノール中の固体塩基触媒反応と比較し、反応速度が大きくなれると予想できる。

また、超臨界メタノールの物性は反応温度や反応圧力を調節することで変化する。超臨界メタノールの物性変化が固体塩基触媒の塩基性や塩基量などの塩基性に影響を与えたと考えられる。実際の需要に応じて、固体塩基触媒の塩基性を調節し、固体触媒反応の制御にも期待を持たれる。**Fig.4** に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を例として、超臨界メタノールの物性変化が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の塩基性に与える影響の概念図を示す。

B: base site

○ reactant

○ methanol

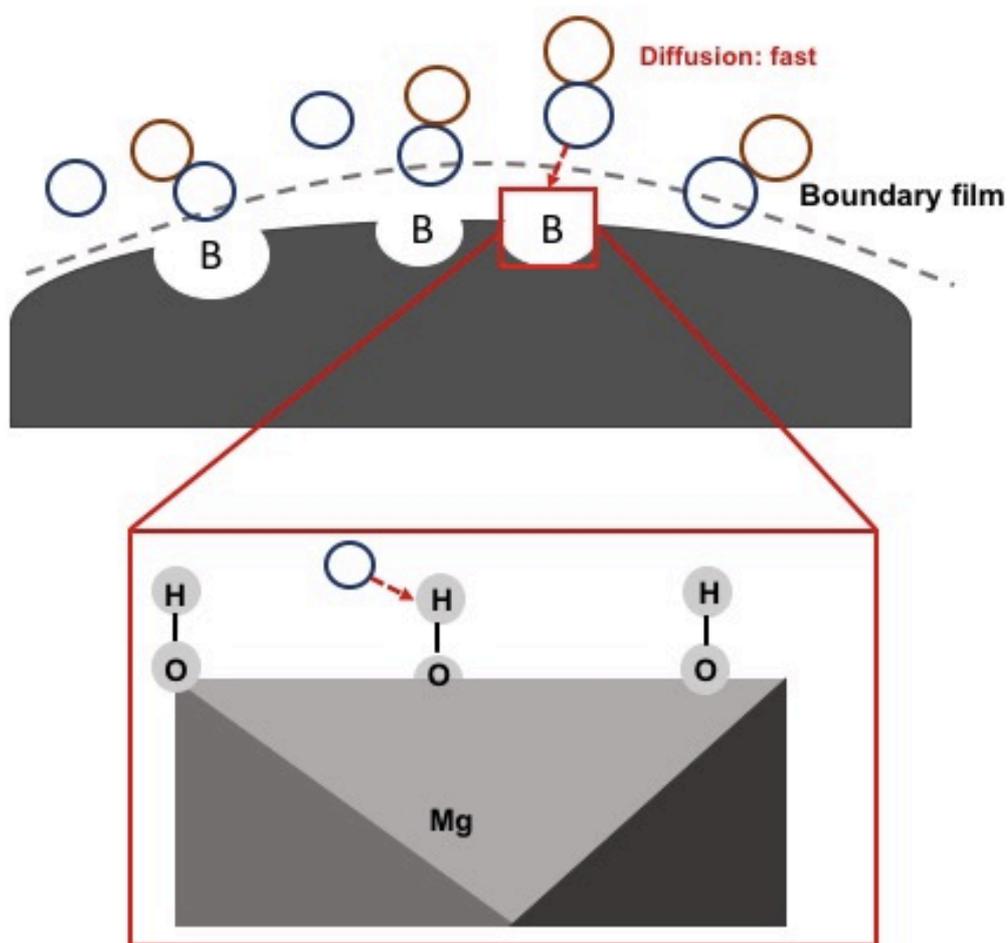


Fig.4 超臨界メタノール中における固体塩基触媒反応と塩基性の概念図(Mg(OH)₂)

1.5 既往研究

1.5.1 常温常圧下のメタノールにおける固体塩基触媒反応例

常温常圧下のメタノール中で、CaO を固体塩基触媒、大豆油を反応物として用い、エステル交換反応例が報告されている^[9]。筆者らが、含水率が0における反応系(AR)と含水率が2.03%における反応系に対して、温度の上昇が生成物の収率に与える影響を検討した。固体塩基触媒が存在する際、油-メタノール-固体触媒という三相での反応系が形成する。そのため、反応物質の拡散抵抗が大きくて、反応速度が遅い。一方、温度が上昇するとともに、反応速度が比較的に速くなった。ただし、反応温度がメタノールの臨界点になっていないため、温度を上げ続けると、液体のメタノールは気体になり、蒸発した。そのため、収率は下がったということが報告されている。

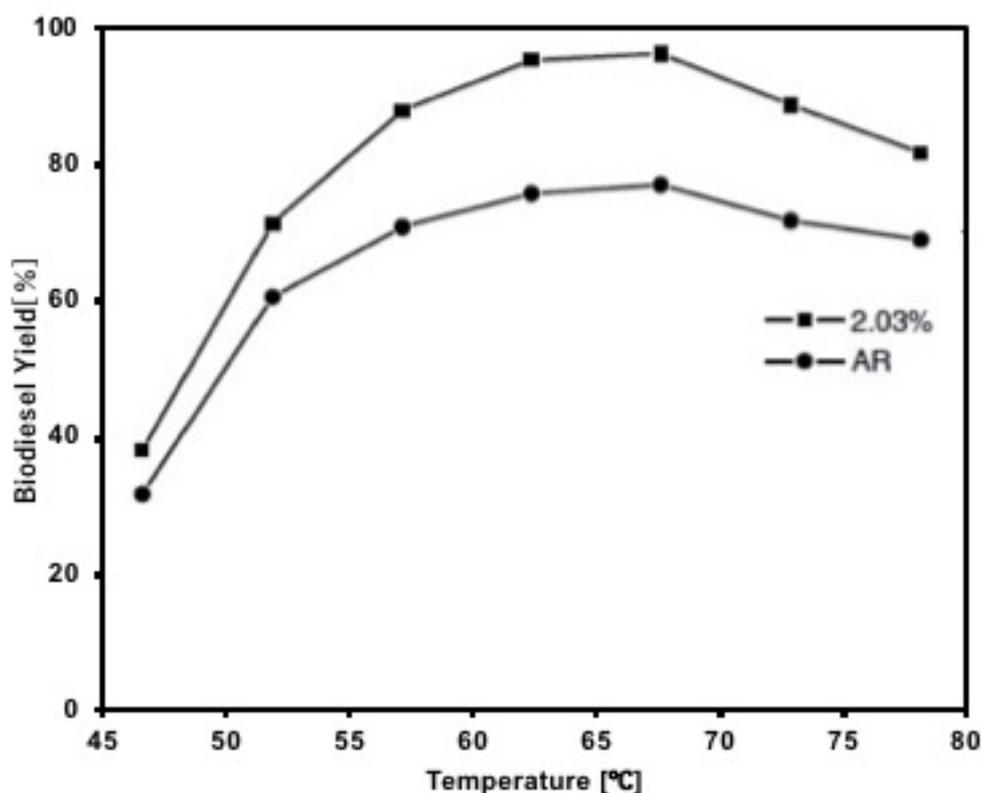


Fig.5 反応温度がバイオディーゼルの収率に与える影響^[9]

1.5.2 超臨界メタノール中における無触媒の有機反応例

超臨界メタノール中で、無触媒でエステル交換反応を行う研究例がある。後藤ら^[10]が反応系の温度の上昇が生成物の収率に与える影響を検討した。圧力 20MPa 一定下、温度は 250°C、280°C、300°C、350°C、および 375°C における脂肪酸メチルエステル収率の経時変化について考察した結果、より高温にした方が同じ収率を得るために要する時間が短くて良いということが報告されている。

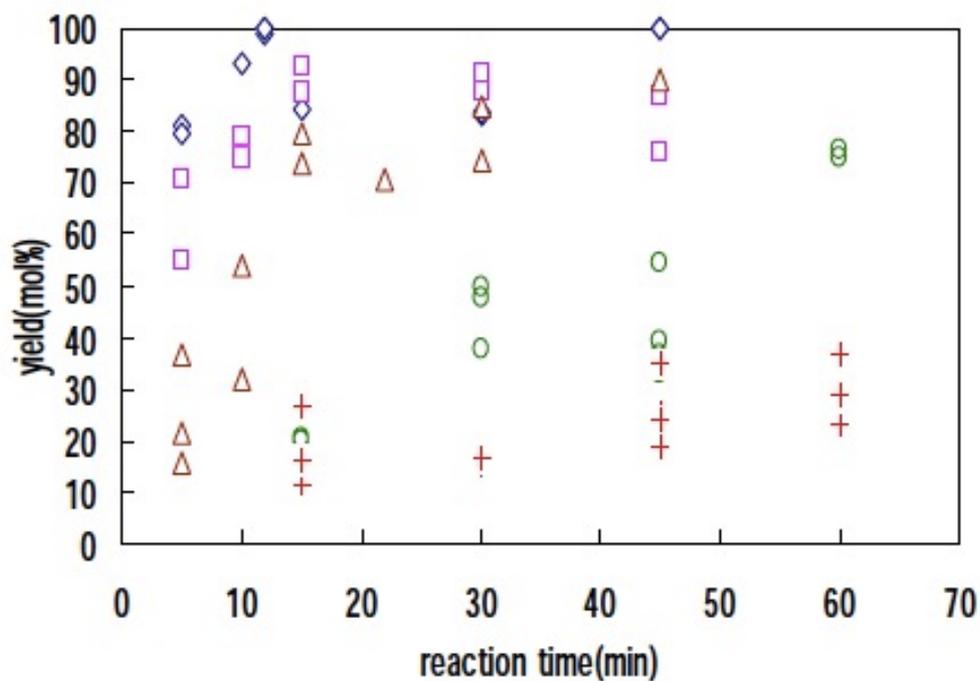


Fig.6 超臨界メタノールの温度が生成物に与える影響^[10]

また、超臨界メタノール中で無触媒でエステル交換反応を行い、温度の上昇が反応速度定数に与える影響を検討する報告例がある。坂ら^[11]が超臨界メタノール中でのエステル交換反応の反応速度のアレニウスプロットを示した。異なる図形が異なる進行法を代表する。反応温度は 270°C~300°C付近において反応速度が急激に増加しており、300°Cでの反応速度は270°Cでの値の約 10~20 倍となっている。したがって、270°C以下の低温域と 300°C以上の高温域では反応挙動が異なると考えられた。低温域では、メタノールの比誘電率が比較的高いため、メタノールに疎水性の油(トリグリセリド)が溶解しにくく二相での反応が進行するが、高温域ではメタノールの分子間の水素結合の解裂によりメタノールの誘電率が低下し、一相での反応が実現するものと考えられる。この研究例は超臨界メタノールが優れた有機物質を溶解する能力を有すると説明した。

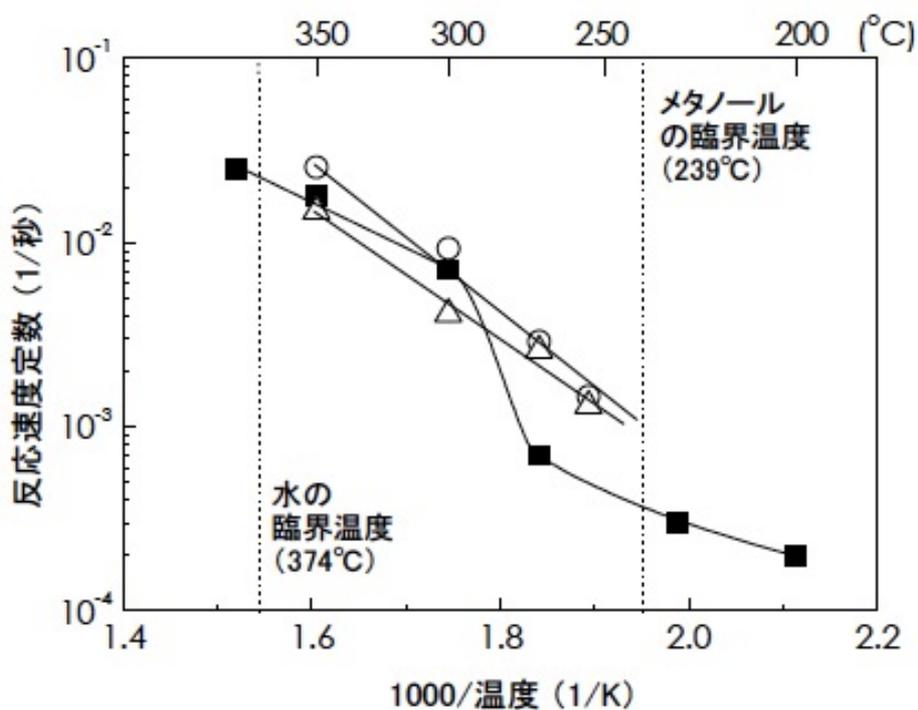


Fig.7 超臨界メタノールの温度が反応速度定数に与える影響^[11]

1.5.3 超臨界流体中における固体触媒反応

1.5.3.1 超臨界流体と固体触媒の相性

輸送特性および混和性は化学反応速度に影響する重要なパラメーターである。その点、超臨界流体中では拡散速度が大きく粘度が低いため、固体触媒を用いても物質移動過程が律速になりにくいという報告がある^[12]。また、超臨界流体中において気体物質は高拡散性をもつために、固体触媒の細孔内まですばやく移動することが可能である。しかも伝熱速度が速いので、反応熱の除去や外部からの熱供給が比較的容易である。そのため、気相反応に比べて反応を制御しやすい。さらに、失活要因となる固体表面に付着する重質部分に対して超臨界流体が高い溶解性を示すことから、触媒表面を絶えず活性に保つことができる^[13]。

1.5.3.2 超臨界水中の固体触媒添加効果

Tomita ら^[14]は、粒径 0.50~1.0 mm の MnO_2 触媒を用い、超臨界水中でフェノールの酸化分解反応を行った。425°C、24.7 MPa の条件下での触媒を充填しない無触媒系と触媒を充填する場合のフェノール転化率を比較した。Fig.8 において、(a)は触媒を充填されている場合の実験結果で、(b)は同じ実験条件下で触媒を充填されていない場合の実験結果である。同条件における転化率の比較から MnO_2 触媒系では無触媒系と比較して転化率が大幅に上昇することが報告されている。

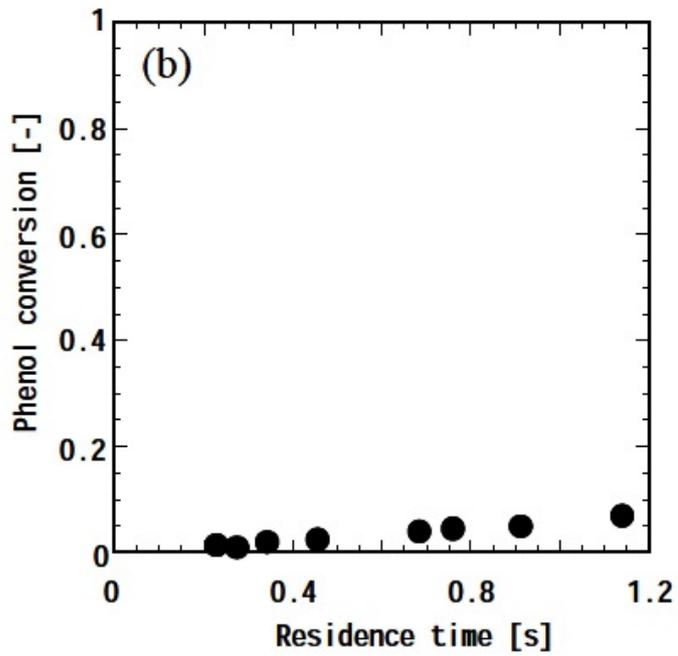
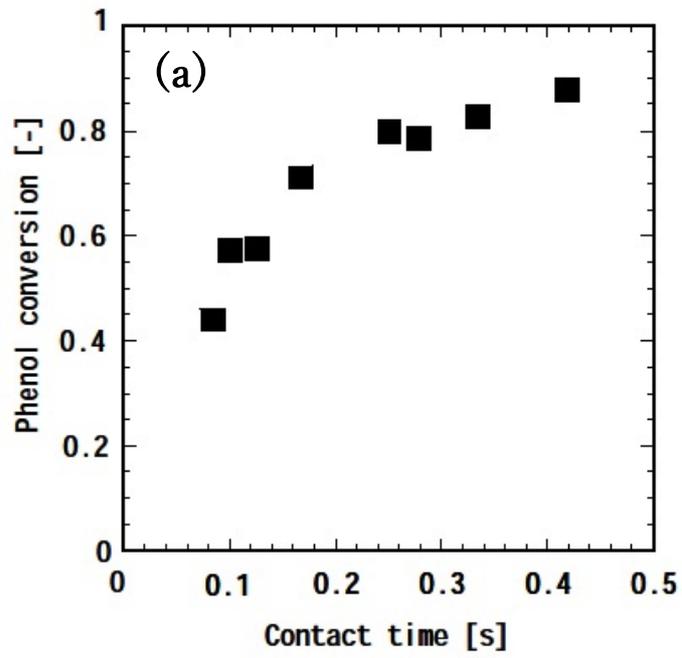


Fig.8 超臨界水中で無触媒と触媒添加効果の比較

1.5.3.3 高温高压水中での固体酸触媒の反応挙動の解析

Akizuki^[15]らは、TiO₂を固体酸触媒として、1-オクテンの酸触媒反応に関する反応工学的検討を通し、高温高压水中における固体酸触媒反応機構について解明した。高温高压水中の酸触媒反応のモデルは、低水密度で支配的な、触媒表面の Lewis 酸点による反応(Type A)と、高水密度で支配的な、触媒表面での水の解離で生成する OH 基に起因する Brønsted 酸による反応(Type B)から成る。

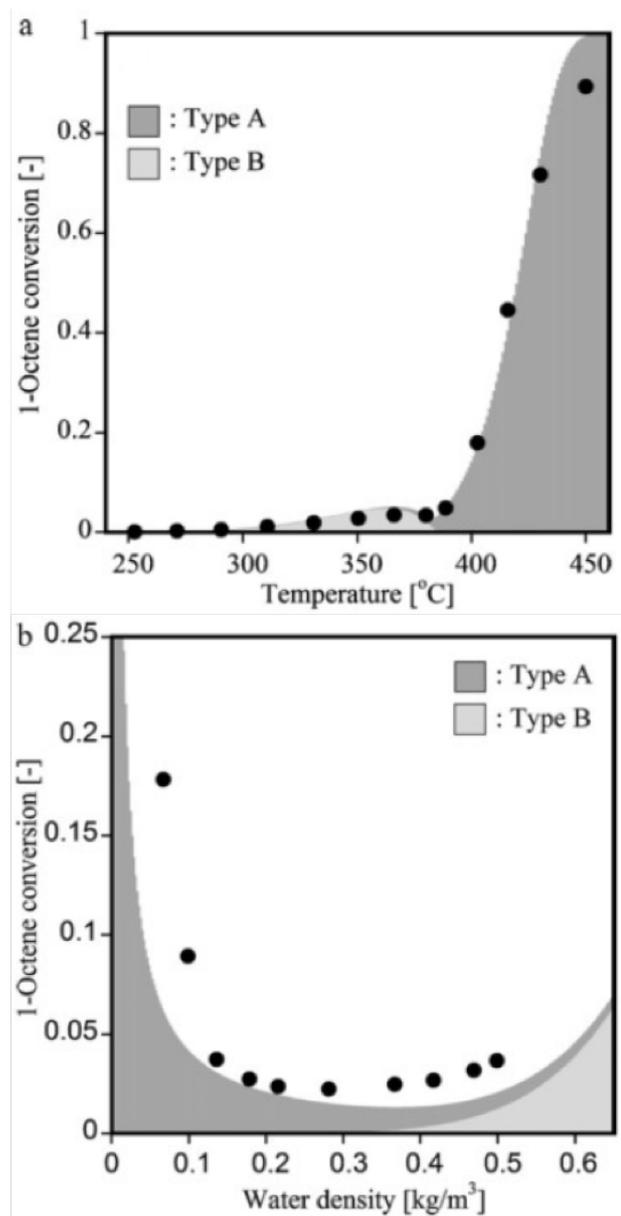


Fig.9 超臨界水の物性変化による各反応 Type の寄与
Type A: Lewis 酸点による反応、Type B: Brønsted 酸点による反応

1.5.4 高温高圧メタノール中の固体塩基触媒反応

亜臨界メタノール、または超臨界メタノール中での固体塩基触媒反応としての既往研究例は、140°Cから220°Cまでの亜臨界メタノール中で、固体塩基触媒としてCeMnO₃を用い、トリアシルグリセロールのエステル交換反応の検討例が報告されている^[16]。筆者らが、140°Cから200°Cで高いトリアシルグリセロールの転化率(99.2%)と脂肪酸メチルエステルの収率(>91.6)を得た。また、触媒量を増やすと反応物質の反応率も上がったこと、および反応速度が報告されている。しかし、メタノールの物性変化が固体塩基触媒反応に与える影響については十分に検討がなされていない。

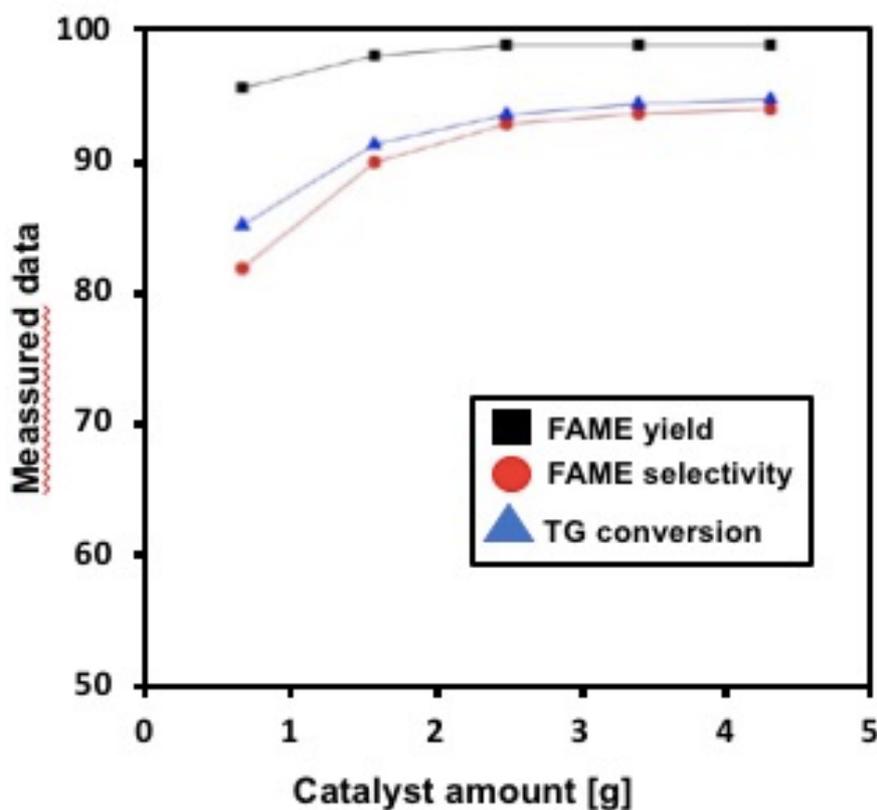


Fig.9 亜臨界メタノール中で、固体触媒量が生成物の収率に与える影響

既往研究より、高温域のメタノール中における有機反応は低温域のメタノール中における有機反応の反応速度よりも大きいことがわかった。同様に、超臨界メタノールは常温常圧下のメタノールにはない高い拡散係数を有する。また、超臨界流体は固体触媒の相性がよくて、超臨界流体中で固体触媒反応を進行しても、反応が拡散律速にならないという報告がある。それに、同じ実験条件下で、固体触媒を添加する場合、反応物質の反応率は無触媒系より高い。それは、固体触媒は反応を促進できる効果を有するためである。さらに、異なる反応条件であれば、有機反応の経路が異なる。それは、固体触媒の表面が超臨界流体の物性の変化により、塩基点や酸点の種類が異なるためである。高温高圧のメタノール中で固体塩基触媒反応例が報告されているが、固体塩基触媒反応の反応速度論の解析は今だに十分に検討がなされていない。

1.6 モデル反応の説明

1.6.1 エステル交換反応に関する説明

本研究では、エステル交換反応をモデル反応として用いた理由について記述する。メタノールを用いて、主にアルコシリス反応に関する反応例が多い。そのなかで、特にエステル交換反応が多く報告されている。例えば、メタノール中に、トリグリセリドを投入し、脂肪酸メチルエステルの合成を検討する例が多くある。この合成法は、従来、常温常圧、または超臨界メタノール中で、無触媒で、または液体塩基触媒を用いて脂肪酸メチルエステルを合成する。しかし、超臨界メタノール中で固体触媒を用いて、エステル交換反応例の報告がまだ少ない。よって、本研究はエステル交換反応をモデル反応として選択した。超臨界メタノールと固体塩基触媒を結合し、エステル交換反応を行う際、新しい合成法を提供することが可能である。

1.6.2 エステル交換反応の応用

エステル交換反応はバイオディーゼルの製造工程に応用されており、現在注目されている。バイオディーゼル(BDF)は、菜種油や廃食用油などをメチルエステル化して製造され、ディーゼルエンジン用のバイオ燃料である。地球温暖化対策が緊急の課題となる中、バイオディーゼル(BDF)は化石燃料の代替燃料として期待されている。メタノールを用いて、エステル交換反応を行う際、得る脂肪酸メチルエステルはバイオディーゼルの成分である。

1.6.2 トリブチリンに関する説明

エステル交換反応はトリグリセリドとメタノールの交換反応である。本研究が選択したトリグリセリドの中の一つは、トリブチリンである。その理由については以下のように説明する。トリブチリンの沸点は 305°C~310°Cである。一方で、超臨界メタノールの臨界温度は 239°Cである。これは、トリブチリンは超臨界メタノール中に到達する時点から反応が始まることを意味するため、トリブチリンの利用が適宜である。また、トリグリセリドはグリセリンに脂肪酸3個結合した物質である。3個の脂肪酸がそれぞれ違うものでもエステル交換反応に用いられるが、トリブチリンの構造には、同じ構造の脂肪酸3個(-CH₂CH₂CH₃)を有する。そのため、将来、生成物を分析する際には便利になれる。トリブチリンのエステル交換反応式を Fig.10 に示した。



Fig.10 トリブチリンのエステル交換反応式

1.7 研究目的

既往研究により、高温域のメタノール中における有機反応速度は低温域のメタノール中での有機反応速度よりも速い。それは、高温域のメタノールの拡散性が速いためである。よって、超臨界メタノールには常温常圧下のメタノールがおよばない高い拡散性を有する。また、既往研究で記述する通り、超臨界流体中の固体塩基触媒反応は拡散律速にならないと考えられる。よって、超臨界メタノールが固体塩基触媒反応に与える影響を速度論的に解析することが必要である。超臨界メタノールを用い、主にエステル交換反応が報告されている。エステル交換反応は、従来、常温常圧、または超臨界メタノール中で、無触媒で、または液体触媒を用いて合成されるが、超臨界メタノール中で固体

塩基触媒を用いる合成例はまだ少ない。さらに超臨界メタノール中の固体塩基触媒反応の反応速度論に関する解析はさらに十分に検討がなされていない。よって、エステル交換反応を本研究のモデル反応とするのは非常に意味がある。

本研究は、トリブチリンのエステル交換反応をモデル反応として用いた。超臨界メタノールが固体塩基触媒反応に与える影響を速度論的に解析することを目的とした。

本研究では、全部の実験は高温高压のメタノール中で進行するため、まず、超臨界メタノール中で安定に存在できる固体塩基触媒種を検討する必要がある。本研究では、検討した固体塩基触媒種は CaO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であった。比較的に安定な固体塩基触媒種を選定後、滞留時間、触媒粒径と圧力などのパラメータの変化が反応率や生成物の収率に与える影響を実験的に明らかにする。結果を速度論的に解析することで超臨界メタノールが反応物質の拡散過程に与える影響を定量的に評価する。

第2章 実験方法

2.1 試薬

実験には、以下に示す試薬を用いた。有機反応に用いた試薬を **Table.3** に、分析用に使用した試薬は **Table.4** に示した。触媒調製に用いた試薬を **Table.5** に示した。

Table. 3 有機反応に用いた試薬

試薬名	純度[%]	製造元
メタノール	99.8	和光純薬工業
トリブチリン	>97	東京化成工業

Table. 4 分析(GC-FID)に用いた試薬

試薬名	純度[%]	製造元
酪酸メチル	>99	東京化成工業
トリブチリン	>97	東京化成工業

Table. 5 触媒調製に用いる試薬

試薬名	純度[%]	製造元
水酸化カルシウム	96	和光純薬工業
水酸化マグネシウム	95.0	和光純薬工業

2.2 固体触媒調製法

本研究では、検討項目によって、固体触媒調製法が異なるので、それぞれ記述する。

2.2.1 回分式反応器を用い、触媒の安定性実験における固体触媒調製法

触媒の安定性実験においては、検討した固体触媒種は CaO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ である。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は実験室にある粉末状の薬品をそのまま使用したので、ここで CaO の調製法を示す。

- ① 一定量の水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を称量する。
- ② 600°C でマッフル炉で6時間焼成する
- ③ 乳ばちで粉砕する。
- ④ デシケーターで触媒を保存する。

2.2.2 固定床流通式反応器を用いた実験における固体触媒調製法

固定床流通式反応において、固体塩基触媒として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の調製方法について記述する。調製後の触媒はデシケーター内で保管された。

- ① 粉末状水酸化マグネシウム試薬は乳鉢を用いて粒径を小さく均一に整える。
- ② 加圧錠剤成型機を用い、粉体触媒を10分間64MPaでプレスすることで触媒を成型する。触媒はペレット状になる。
- ③ ペレット状になった触媒は薬さじの尾部で粉砕する。
- ④ 粉砕した触媒はふるいで250~355 μm 、355~500 μm 、500~600 μm に分級する。

2.3 実験操作

本研究で用いられた装置や機器の紹介、実験手順について以下に示す。

2.3.1 回分式反応器の概略および実験手順

回分式反応器は、実験ごとに反応器を調製しなければならないことや、温度・圧力の制御が難しいことから、実験結果の誤差が大きくなることが多い。しかし、厳密な条件制御を必要としない場合には、操作が簡便であることが大きな利点となる。予備的な実験や試験的な実験では重宝される方法である。以下に手順を示す。

- ① 反応器として **Fig 10.**に示すような、SUS316製(外径1/2inch, 肉厚1.65mm, 管長10cm)チューブを用いた。触媒および反応基質メタノール溶液を反応器に封入し、キャップを取り付ける
- ② 予め反応温度に加熱したサンドバス(**Fig 11.**)、回分式反応器を投入する。
- ③ 所定の時間経過後、サンドバスから反応器を取り出し、氷水を用いて冷却する。反応器の温度が十分に下がった後、反応器内のサンプルを取り出す。
- ④ 遠心分離機を用いて固体触媒と反応液を分離する。

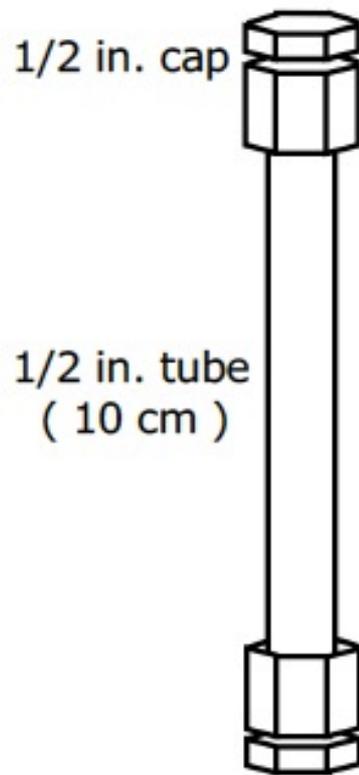


Fig 10. 回分式反応器概略図

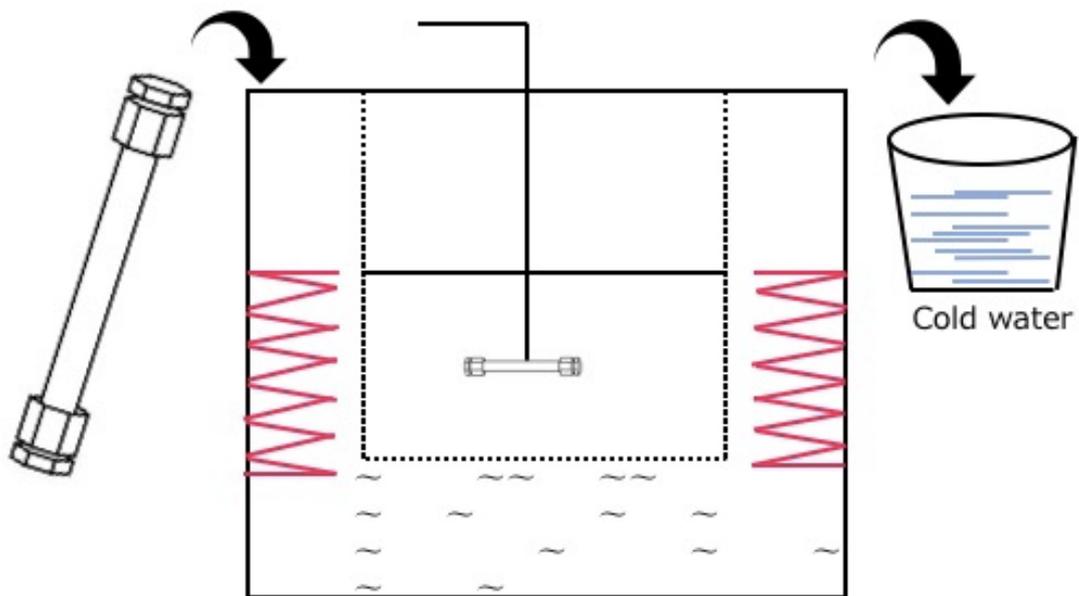


Fig 11. 回分式反応器の加熱・冷却のイメージ図

2.3.2 固定床流通式反応装置の概略と実験手順

本研究の大半の実験は主にこの反応器を用いて実施された。回分式反応器と比較すると、温度や圧力、滞留時間を正確に制御でき、また変化しやすい。装置の構成を **Table. 6** に示した。概略図は **Fig. 12** に示した。反応基質メタノール溶液は、予め加熱され高温となっているメタノールと混合することで急速に昇温し、所定の反応温度まで到達させることが可能である。その後、触媒管にて反応させ、通過直後には反応を停止させるために冷却水により急冷されている。実験手順は以下の通り。

- ① 溶媒としてのメタノール、トリブチリンを用意し、所定場所に設置する。
- ② 所定の重量の触媒を反応管に充填後、反応装置に取り付ける。反応管には、SUS316 製 1/4inch チューブ(肉厚 1.24mm)を用いた。管長は触媒充填量に応じて最適な長さを用いる(本研究では 10cm)。なお、充填した触媒が反応管に流出するのを防ぐために、反応管前後にフィルター(SUS316 製, 10 μ m)を取り付けている。
- ③ 反応装置に含有する空気をシリンジで排除する
- ④ ポンプでの送液を開始する。しかし、過大な流量で反応装置に流させると、触媒粒子が反応管に詰まる原因になり、反応管の圧力を制御できなくなるために、最初はメタノール溶液で低い流量で触媒を少しづつ濡らしてから、徐々に所定の流量まで上げる。
- ⑤ 背圧弁により所定圧力まで圧力を上昇させる。
- ⑥ リークチェックを行う。
- ⑦ 冷却水を流す。
- ⑧ ヒーター、オーブンを稼働させ、反応部の温度が所定の温度に到達するように調節しながら昇温する。
- ⑨ 温度が安定化するまで待機する。所定の温度・圧力になっていることを確認してから、1回目のサンプリングの前に1時間ほど待機する。
- ⑩ 1回目のサンプリングする。サンプリングの時間は5分間である。
- ⑪ トリブチリンは粘性が大きいため、送液がきちんと行われているかとかを GC-FID で確認する。トリブチリンのピークが出ていることを確認してから、メタノールとトリブチリンの流量を調節し直し、安定化を待つ。
- ⑫ 安定化から30分以上の待ち時間を挟んだ後に2回目のサンプリングを行う。(反応器の置換に十分な時間を待機する。)
- ⑬ 繰り返し作業する(12~13)

- ⑭ 全ての条件でサンプリングが終了した後、ヒーターの温度を下げ、反応装置内の温度がメタノールの沸点(およそ 64°C)以下に冷えるまで待機する。
- ⑮ 反応装置の温度が十分に下がった後、流量を下げる。しかし、急に流量を下げると、背圧弁の圧力も急に下がるために、流量を下げる時、圧力を調節しながら 0.1 単位で下げる。まずトリブチリンの送液ポンプの流量を 0 まで下げる。メタノールの送液ポンプは一定的な流量を保ち、反応装置を洗う。洗う時間は 30 分ほどである。
- ⑯ 反応装置にメタノールを十分に流した後に圧力を下げる。圧力を下げる時、1MPa ずつ下げる。
- ⑰ 背圧弁の圧力を 0MPa まで下げ、全ての装置の電源を切り、冷却水を止め、実験終了である。

Table.6 固定床流通式反応器の実験装置の構成

装置名	使用箇所	商品名	製造元
高圧ポンプ	メタノール、トリブチリン送液用	PU-2080 Plus	日本分光
背圧弁	—	BP-2080-M Plus	日本分光
ヒーター	予熱部	AGC-S	アサヒ理化製作所
	予熱部	ARF-50KC	アサヒ理化製作所
	混合部・反応部	GC-14B	島津製作所
熱電対	ヒーター通過後、混合前、オーブン内	T-35 型シース熱電対	坂口電熱

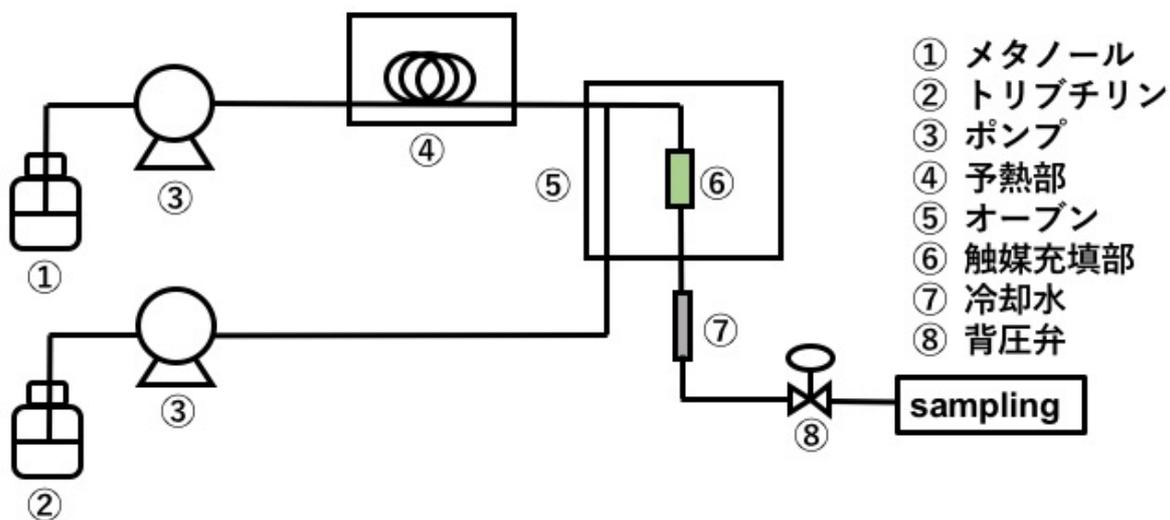


Fig. 12 固定床流通式反応器の概略図

2.4 分析方法

本研究で使用した分析装置と分析条件について以下に詳細を示す。

2.4.1 水素炎イオン化検出器つきガスクロマトグラフィー(GC-FID)

反応物質であるトリブチリンのエステル交換反応実験においては反応物と生成物の分析を GC-FID を用いて行った。シリンジ用の洗浄溶媒はメタノールを用いた。使用機器を **Table.7** に、使用カラムやその他条件を **Table.8** に示した。

Table.7 GC-FID 周辺機器

装置名	商品名	製造元
オープン	GC-2014s	島津製作所
オートサンプラー	AOC-20i	
システムコントローラー	GC solution	

Table.8 GC-FID 分析条件

設定項目	使用条件
カラム	TC-1701(中極性)
	内径 0.25 mm, 30 m, 0.25 μ m
	液相の膜厚 0.25 μ m
	カラム上限温度 280°C
	GL Science 製
キャリアガス He	制御モード：線速度
	圧力 109 KPa
	全流量 48.8 mL/min
	カラム流量 1.12 mL/min
	線速度 29.8 cm/sec
	パージ流量 3.0 mL/min
	スプリット比 40mL/min
Air 入口圧力	55 KPa
H ₂ 入口圧力	60 KPa
メイクアップガス流量	N ₂ 45 ml/min
気化室温度	250 °C
検出器温度	250 °C
検出器感度	1
カラム温度	100 °C
注入量	1 μ L
保持時間	メタノール 1.90~1.93 min
	トリブチリン 19.0~19.3min
	酪酸メチル 2.40~2.47min
	グリセリン 9.0~9.3 min
分析時間	30 min

2.4.2 ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)

超臨界メタノール中でトリブチリンのエステル交換反応を行い、未知な生成物を定めるために、GC-MS を用いて測定した。GC-MS の分析条件は **Table.9** に示した。

Table.9 GC-FID 分析条件

	設定項目	使用条件	
GC	カラムオーブン温度	100 °C	
	気化室温度	200 °C	
	注入モード	スプリット	
	キャリアガス	制御モード：線速度	
		圧力 39.3KPa	
		全流量 16.6 mL/min	
		カラム流量 0.65 mL/min	
		線速度 30.0 cm/s	
	パージ流量 3.0 mL/min		
MS	イオン源温度	200 °C	
	インタフェース温度	200 °C	
	溶媒溶出時間	4.7 min	
	保持時間	23 min	

2.4.3 X 線回折法(XRD)

超臨界メタノール中で使用された固体塩基触媒と未利用の固体塩基触媒の触媒構造の変化を確認する目的で XRD を用いた。なお、XRD は東京大学物性研 X 線測定室の所有する装置 SmartLab(リガク製)を用いている。測定された固体触媒の状態は粉末状であった。**Table.10** に主な測定条件を示した。

Table.10 主な XRD 測定条件

設定項目	使用条件
線源	Cu-K α
電圧	40 Kv
電流	30mA

2.4.4 ガス吸着法による比表面積/細孔分布測定(BET)

反応後の固体触媒の比表面積と細孔分布を BET を用いて測定した。**Table.11** に BET の測定条件を示す。

Table.11 BET 測定条件

実験手順	設定項目	使用条件
セル検量	Adsorbate Gas	N ₂
	Thermal delay	180 s
	P0 mode	Calculate
測定	Sample Volume	Measure
	Thermal delay	180 s
	Adsorbate Gas	N ₂
	P0 mode	Calculate
	P0 value	760 mmHg
	Equilibrium	Pressure tolerance 0.1 mmHg Equilibrium time 300 s Equilibrium timeout 900 s
	Reporting	Outgas time 4 h Outgas temperature 200°C

2.5 用語の定義

本論文で使用する用語の説明をする。

転化率(X)

転化率とは反応前後において反応物が生成物へ変化する割合のことを示す。本研究では溶媒としてメタノールが大量に存在するため、反応前後で溶液の体積が変化しないと仮定して、以下のように転化率(X)を定義する。

$$X = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \cdot \cdot \cdot (2.1)$$

([A]: トリブチリン濃度[mol/L、 [A]₀: トリブチリンの初期濃度)

収率(Y)

収率とは、反応物投入量から理論的に生成する最大量のうち、実際に得られた生成物の量の割合を示す。本研究では溶媒としてメタノールが大量に存在するため、反応前後で溶液の体積が変化しないと仮定して、以下のように収率(Y)を定義する。

$$Y = \frac{[P]}{[P]_0} \cdot \cdot \cdot (2.2)$$

([P]: 酪酸メチルなど生成濃度、 [P]₀: 理論的に生成できる最大量)

選択率(S)

選択率とは、化学反応を行った際、複数の生成物のなかで目的生成物が生成した割合のことである。本研究では溶媒としてメタノールが大量に存在するため、反応前後で溶液の体積が変化しないと仮定して、以下のように選択率(S)を定義する。

$$S = \frac{R}{A_0 \times [X]}$$

(R: 目的生成物の濃度、 A₀: 反応物の初期濃度、 [X]: 反応物の転化率)

W/F

反応管に触媒が存在するため、滞留時間が正確に反応時間を示すとは限らない。したがって、触媒重量を触媒管内の体積流量で割って値である W/Fを反応時間として使用した。以下のように W/Fを定義する。

$$W/F = \frac{\text{weight of catalyst [kg]}}{\text{volumetric flow rate [m}^3/\text{s]}} \cdot \cdot \cdot (2.3)$$

第3章 触媒の安定性実験

本研究の実験は、全部で高温高圧下のメタノール中に進行する。そのため、固体塩基触媒反応を取り扱う本研究においては、超臨界メタノール中で安定に存在できる固体塩基触媒種を検討しなければならない。

3.1 実験方法

触媒の安定性実験は、固体触媒が超臨界メタノールで処理されたら安定に存在できるかどうかを検討するために、厳密に温度や圧力などの反応条件を制御する必要がない。そのため、主に回分式反応器を用い、実験を行った。実験の手順は以下のように詳細を示す。概念図は **Fig.13** に示し、実験条件は **Table.12** に示した。

- ① 0.5g の固体塩基触媒を二回称量する。
- ② 称量した固体塩基触媒とそれぞれ二つの回分式反応器に入れる。
- ③ メタノール 3.615 ml を同封し、「1」と「2」で反応器を標記する。
- ④ サンドバスの温度を 250°C に設定し、加熱する。
- ⑤ サンドバスの温度が安定するまで待機する。
- ⑥ サンドバスの温度が 250°C の近傍で安定してから、回分式反応器を投入する。
- ⑦ 反応器を投入してから、30 分経過後、「1」と標記した反応器を取り出し、氷水で冷却する。
- ⑧ 反応器を投入してから、1 時間経過後、「2」と標記した反応器を取り出し、氷水で冷却する。
- ⑨ 反応器の温度が十分に下がった後、反応器内のサンプルを取り出す。
- ⑩ 遠心分離機を用いて固体触媒と反応液を分離する。
- ⑪ 反応液を保存し、固体塩基触媒を乾燥する。

Table.12 触媒の安定性実験の実験条件

設定項目	実験条件
反応温度 [°C]	250
反応圧力 [MPa]	10
管材質	SUS316
管体積 [cm ³]	8.3~8.5
処理時間 [h]	0.5/1
メタノール体積 [mL]	3.615
触媒質量 [g]	0.1
検討した触媒種	CaO/Mg(OH) ₂

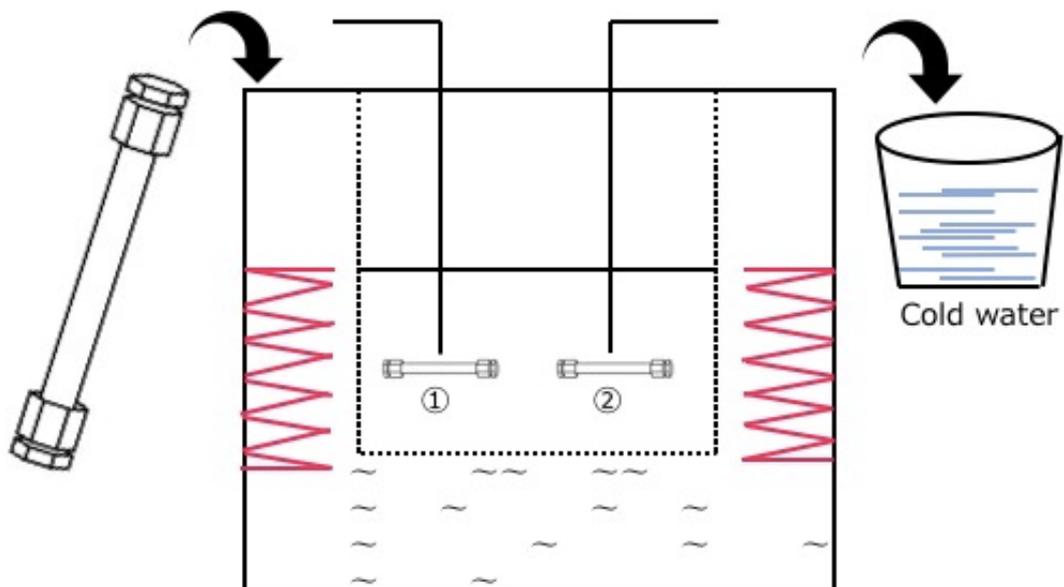


Fig.13 触媒の安定性実験の概念図

3.2 XRD 測定結果

触媒性質を検討する際には、使用している触媒の構造変化を明確にする必要がある。本研究では、いくつかの固体塩基触媒を試した。以下にそれぞれ XRD の測定結果の詳細を示す

3.2.1 CaO の測定結果

本研究では最初に検討した固体塩基触媒種は酸化カルシウム(CaO)である。酸化カルシウムはアルカリ土類酸化物で、顕著な塩基性を示すことから、その物性と触媒作用が研究されるようになり、触媒としての応用が期待できることが報告される^[17]。なお、水酸化カルシウムは安価で、容易に入手できる物質である。よって、実験最初は、酸化カルシウムから検討を始めた。実験条件は 3.1 で記述したように、実験を行った。

Fig.14 に調製後の酸化カルシウムおよび超臨界メタノールでそれぞれ 30 分と 1 時間で処理された酸化カルシウムの測定結果を示す。図の横軸は回折角度(2θ)、縦軸は回折強度である。調製後の触媒とは、第二章の 2.2.1 で記述した CaO の調製方法の通り作成した触媒を、超臨界メタノール中で処理する前に分析したものである。

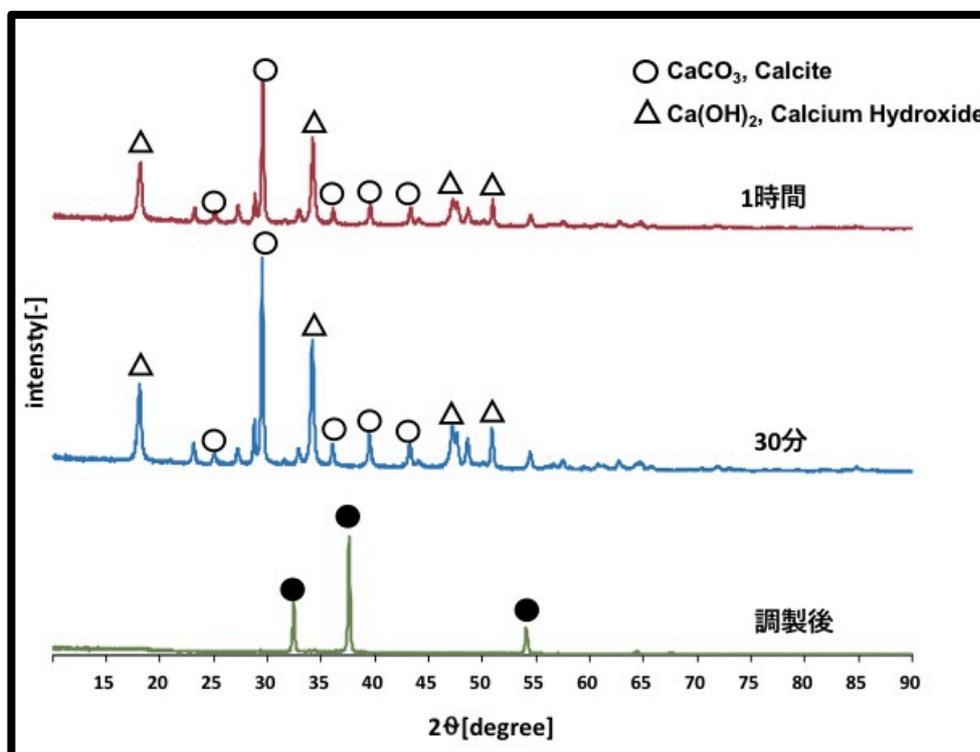


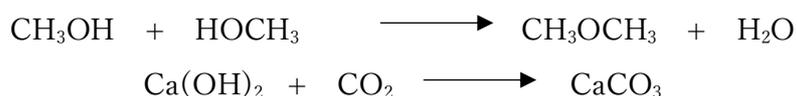
Fig.14 CaO の XRD の測定結果

Ca(OH)₂ をマッフル炉で約 6 時間焼成した触媒は、空気中にほぼ一日放置された。その後、XRD によって、CaO 以外の化合物の成分を検出されなかった。焼成した後の固体触媒にはほぼ全部が CaO であることが確認した。そのため、空気中に一日放置される過程においては、CaO は空気中の水分などと反応しなかったことが確認できた。しかし、超臨界メタノール中で 30 分と 1 時間で処理されたら、CaO の成分がほぼ全部消失し、Ca(OH)₂ や CaCO₃ に変化した。それは、CaO は超臨界メタノール中で化学反応が起こり、自分自身の構造が変化したと考えられる。CaO が Ca(OH)₂ に変化したメカニズムは以下のように示した。



高温高圧メタノール中において、二つのメタノール分子間は脱水縮合反応が起こり、生成した水分が CaO に作用し、Ca(OH)₂ を形成した。実際は、アルコールを固体塩基触媒を用いて反応させると、脱水素反応を促進し、1 級アルコールからはアルデヒド、2 級アルコールからはケトンが生成するという報告がある^[18]。

また、CaO を用いるときは、加熱調製時の雰囲気制御が重要である。大気焼成により調製した CaO—Air は、触媒活性が著しく低下した。これは、大気中に含まれる微量の炭酸ガスによって表面の塩基点が被毒されたためであるという報告がある^[19]。上記の通り、焼成した触媒は一日中に空気中の水分などと反応しなかったため、CaCO₃ の生成は超臨界メタノール中で発生したと考える。まず、2 分子のメタノールは脱水縮合反応が起こり、水分子が生成する。水分子が CaO を Ca(OH)₂ に変化させる。その後、Ca(OH)₂ が触媒管に含まれる微量の CO₂ と反応し、CaCO₃ に変化する。メカニズムは以下のように示した。



よって、超臨界メタノール中で処理された CaO にはほぼ CaO としての成分がなくなったことが分かった。焼成直後の固体塩基触媒の成分には XRD によれば、CaO のみが確認されたが、焼成後の CaO は大気中に暴露される過程において、CaO 自体の構造

が徐々に変わり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 に変化した。そのため、 CaO は超臨界メタノールに処理される前に、すでに CaO としての成分が段々に消失した可能性が高い。

3.2.2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の測定結果

金属イオン Ca の活性は高いため、空気中で一定時間に放置されると、空気中の水分や CO_2 と反応しやすい。実際の固定床流通式反応において、触媒の称量や、触媒管に触媒の充填など、触媒に対する前処理は長時間にわたって、触媒は空気中に暴露されなければならない。よって、金属イオンの活性それほど高くないが、空気中で安定に存在できる水酸化物を選択することが妥当であると考ええる。

そのため、金属イオン Ca と同族元素である金属イオン Mg の水酸化物である水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) を試した。反応条件は 3.1 で記述したように設定し、実験を行った。

Fig. 15 に反応前の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および超臨界メタノールでそれぞれ 30 分と 1 時間で処理された酸化マグネシウムの測定結果を示す。反応前の固体触媒とは、2.2.1 で記述するように、何の処理もせず、実験室に現有の薬品である。超臨界水中で有機反応を行う際に、 MgO を用い、その後、XRD によれば、 MgO が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化したという報告例がある^[1]。3.2.1 で検討した通り、2 分子のメタノールは高温高圧の環境下では、脱水縮合反応が起こることによって、水分子が生成する可能性がある。そのため、 MgO を用いても、超臨界メタノール中では、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化する可能性があり、実験室に現有な粉末状の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 薬品をそのまま用いてもよろしいと判断した。

XRD の測定結果によれば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を超臨界メタノールでそれぞれ 30 分と 1 時間処理されると、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の以外の化合物の成分を検出せず、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のみが検出された。しかし、30 分と 1 時間の結果を未利用の結果と比較すると、ピークが大きくなった。これは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶性が超臨界メタノール中増加したためと考えられる。一方、30 分と 1 時間の結果と比較するとピーク強度の変化は小さく、30 分程度で結晶性は大きく変化しなくなったと考えられる。

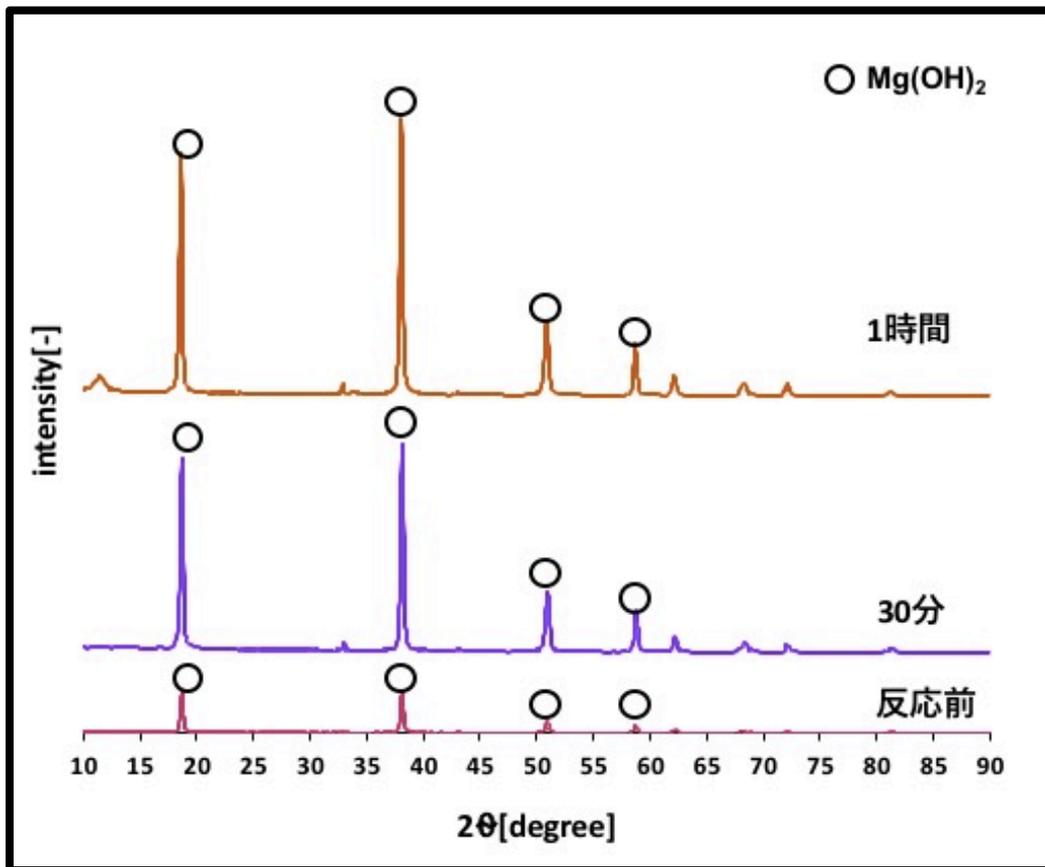


Fig.15 Mg(OH)₂のXRDの測定結果

Mg(OH)₂ が超臨界メタノール中で結晶性が増大するという現象を検証するために、Ca(OH)₂ についても同じ条件で安定性実験を行い、用いた触媒に対して XRD で測定した。実験条件は 3.1 で記述した通りである。また、Ca(OH)₂ は Mg(OH)₂ と同様に、何の前処理もせず、実験室に現有の粉末状の薬品を用いた。その結果は Fig. 16 に示した。

Ca(OH)₂ の XRD の測定結果によると、結果としては Mg(OH)₂ と同様に、超臨界メタノールでそれぞれ 30 分と 1 時間処理すると、触媒の成分には Ca(OH)₂ の成分のみが検出された。また、30 分の処理で触媒の結晶性が大きく増加する一方、30 分以上では大きな変化が見られなかった。

よって、固定床流通式反応において、メタノールをポンプで流し、設定した温度に到達した後、待機時間は 30 分以上にすると、固体触媒の構造が超臨界メタノール中で大きく変化しなく、比較的安定な状態になると考えられる。

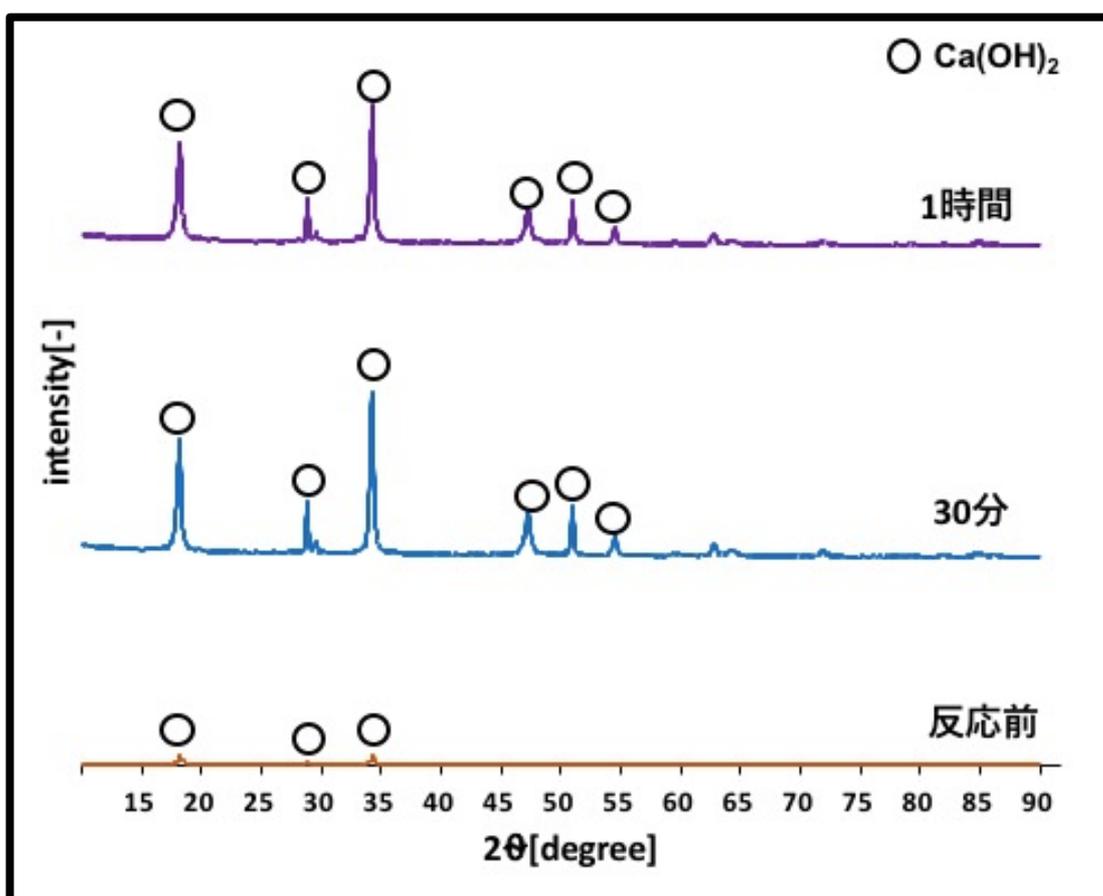


Fig.16 Ca(OH)₂ の XRD の測定結果

3.3 比表面積と細孔体積の測定

触媒粒径が 250~350 μm の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を固体塩基触媒として、250°C、10 MPa を反応条件として、流通式反応を 2 回行った。充填した触媒量は 1 回目の反応では、0.5 g、2 回目の反応では 1 g。反応が終わった後、固体触媒の比表面積と細孔体積をそれぞれ測定した。測定した後、平均値を取った。本研究で用いた固体塩基触媒の比表面積は 23.7 m^2/g であり、細孔体積は 0.115 cm^3/g 。実験条件は **Table. 13** に示し、比表面積の測定結果と細孔体積の測定結果はそれぞれ **Table. 14** と **Table. 15** に示した

Table.13 反応条件

設定項目	実験条件
反応温度[°C]	250
反応圧力[10 MPa]	10
触媒量[g]	0.5
	1

Table.14 比表面積の測定結果

触媒量[g]	測定結果[m^2/g]	平均値[m^2/g]
0.5	26.655	23.7
1	20.745	

Table.15 細孔体積の測定結果

触媒量[g]	測定結果[cm^3/g]	平均値[cm^3/g]
0.5	0.113	0.115
1	0.117	

第4章 トリブチリンのエステル交換反応

トリブチリンのエステル交換反応において、生成物としては、酪酸メチルとグリセリンがすでに知られているが、GC-FIDによって、これらの生成物を除いて、またほかの二つの生成物がある。GC-FIDでは、生成物の濃度を代表するピーク面積しか知れないため、この二つの生成物の定性はGC-MSでしか分析できない。本章では、この二つの生成物の確定、定量分析および選択性について説明する。また、これらの生成物の選択性を元にトリブチリンのエステル交換反応の反応経路を説明する。

4.1 生成物質の定性

トリブチリンのエステル交換反応の反応式は1.6.2で示した。トリブチリンには脂肪酸(COR)3個がある。3個の脂肪酸の構造が全て同じく、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ である。しかし、反応が進行する際、全ての脂肪酸がメタノールの水素に置き換えられるのではなく、脂肪酸1個しか置き換えられるものと、脂肪酸2個が置き換えられるものがある。これらの生成物はサンプルに含まれ、流出する。全部のトリブチリンの脂肪酸(COR)がメタノールの水素(H)3個に置き換えられるなら、グリセリンが生成するが、脂肪酸1個が水素1個に置き換えられる場合は $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ が生成し、脂肪酸2個が水素2個に置き換えられる場合は $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ が生成する。 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ と $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ は中間物質と名付ける。しかし、この二つの生成物の構造式はトリブチリンのエステル交換反応式によって推算するもので、生成物の構造を検証するために、GC-MSでしか分析し、構造が確定することができない。よって、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ と $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ に対する測定の結果をそれぞれ **Fig.17** と **Fig.18** 示した。

測定結果には2枚のグラフがあり、上にあるグラフはデータベースにある物質で、下にあるグラフはサンプルに含まれる生成物の測定結果である。GC-MSは、化合物にある化学結合の切断と、切断された後の物質の質量によって化合物を定性する。二つの結果を見ると、全部の数字が合わないですが、データベースによって、本研究の二つの中間生成物は $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ と $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ と判断してもよいと考えられる。

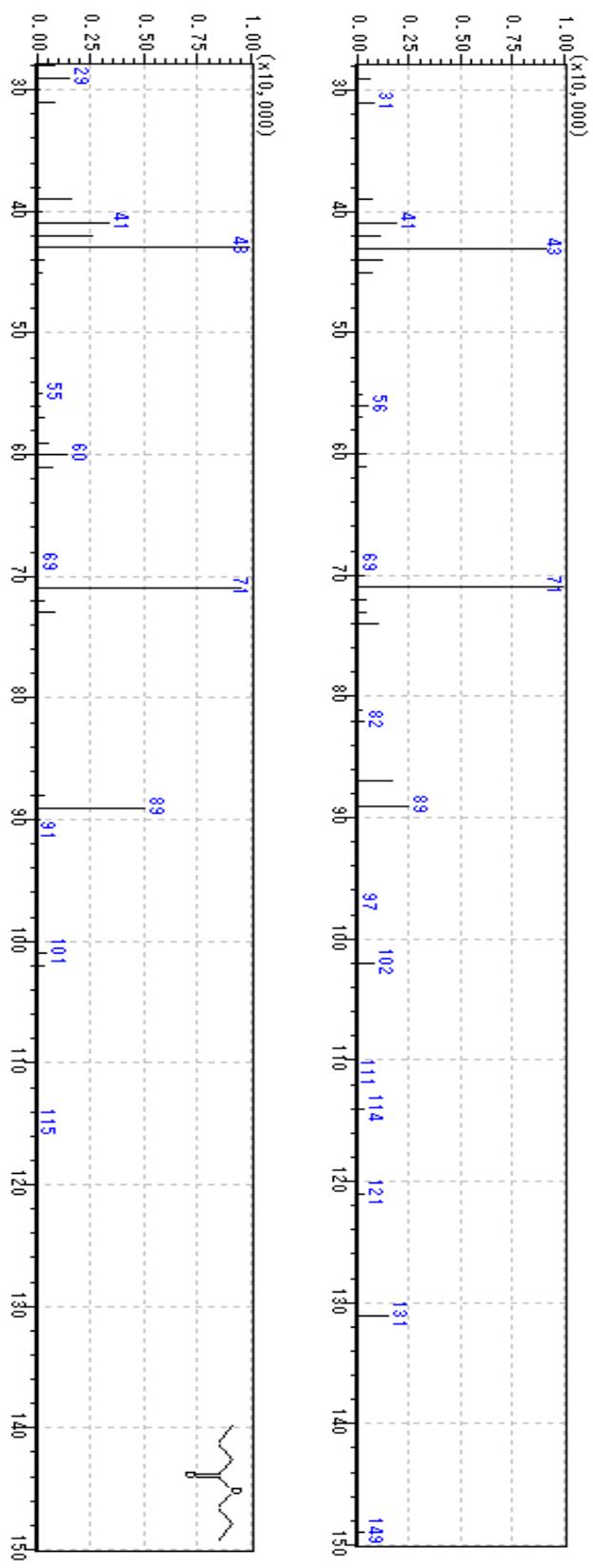


Fig. 17 C₇H₁₄O₄ の GC-MS の測定結果

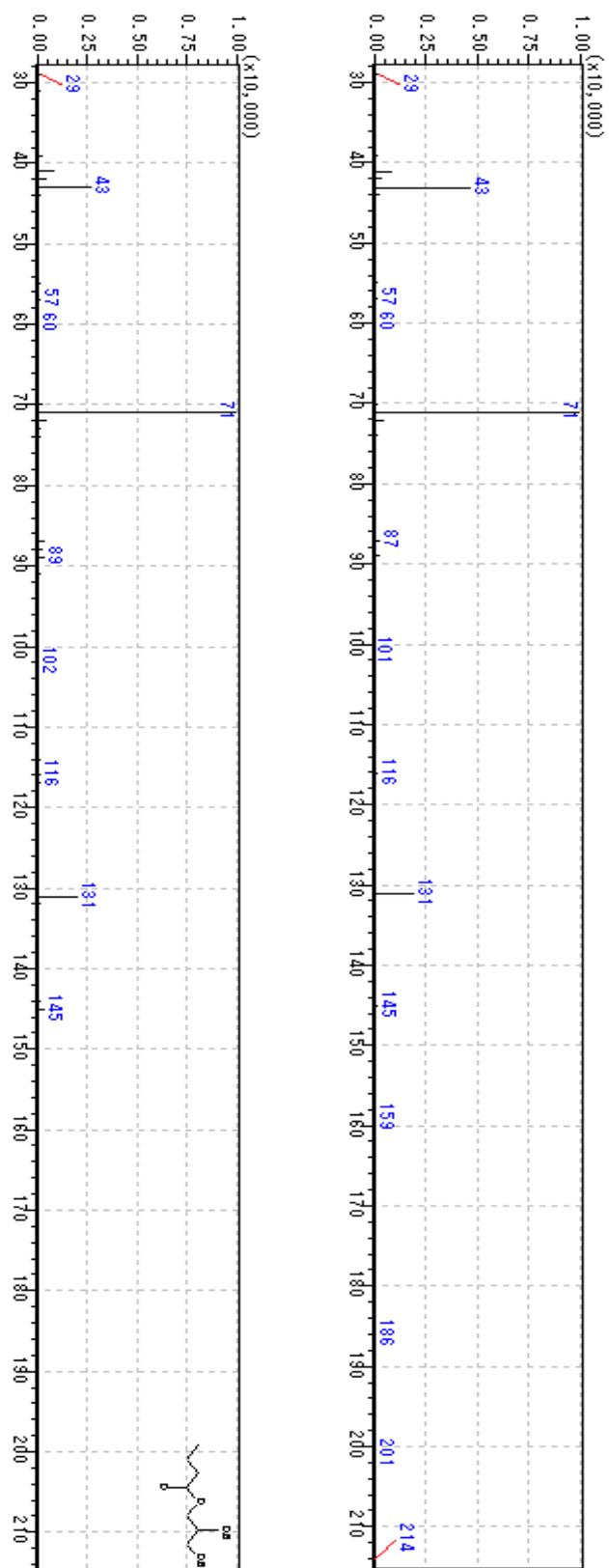


Fig. 18 C₁₁H₂₀O₅ の GC-MS の測定結果

4.2 生成物質に関する定量分析

中間物質は、標準物質によって収率を求められないため、定量分析の際、GC-FID の相対感度によって定量する。具体的な方法は以下のように書く。

- ① トリブチリンと中間生成物の感度を計算する。
- ② トリブチリンと中間生成物のピーク面積は GC-FID によって知られているため、感度を用い、中間生成物のピーク面積はトリブチリンのピーク面積に換算する。
- ③ 換算後のピーク面積とトリブチリンの濃度検量線を用い、中間生成物の濃度を計算する。
- ④ 以上のステップによって、中間生成物の収率や選択率を計算できる。

これからは、トリブチリンと中間生成物の感度の計算仕方について説明する。

FID は CH がある物質に感度があり、ほぼ炭素数に比例した応答が得られることはよく知られている。また感度(応答量/試料量)はキャリアガス流量にはあまり依存しない。

FID はほぼ炭素数にユニバーサルな感度をもつことから、ガスに含まれる炭化水素を GC などで分離せずに直接 FID で検出し、炭素の量に相当する応答を THC(炭化水素)とよんで、メタン換算濃度(ppmC)として定量されることもある。

炭素と水素以外の元素、たとえば窒素や酸素、硫黄などが含まれる化合物の応答は炭素には比例しないので注意が必要である。脂肪族炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族化合物などの分子種の違いや、それらにハロゲンや窒素などの元素が入った場合の応答を補正する ECN を用いる方法も提案されている。Table.16 にその一部を示す。

Table.16 水素炎イオン化検出器における応答の同族列による相違

原子	種類	有効炭素への寄与(ECN)
C	脂肪族	1.0
C	芳香族	1.0
C	オレフィン	0.95
C	アセチレン	1.30
C	カルボニル	0.0
C	ニトリル	0.3
O	エーテル	-1.0
O	第一アルコール	-0.6
O	第二アルコール	-0.75
O	第三アルコール、エステル	-0.25
Cl	1個の脂肪族C上2個以上	1個につき-0.12
Cl	オレフィンC上	+0.05
N	アミン	アルコールOに同じ

よって、トリブチリン(C₁₅H₂₆O₅)には炭素が15ある同時に、エステルに含まれる酸素は3個がある。そのため、トリブチリンの感度は以下のように計算する。

$$\text{トリブチリン(C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{)の感度: } 15 \times 1 - 0.25 \times 3 = 14.25$$

トリブチリンの脂肪酸1個が置き換えられる(C₁₁H₂₀O₅)場合、トリブチリンと比較すると、脂肪酸に含まれる炭素が4個少ない。また、脂肪酸2個が残るため、C₁₁H₂₀O₅の感度は以下のように計算する。

$$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{の感度: } (15-4) \times 1 - 0.25 \times 2 = 10.5$$

同様に、トリブチリンの脂肪酸2個が置き換えられるC₇H₁₄O₄場合、トリブチリンと比較すると、脂肪酸に含まれる炭素が8個少ない。また、脂肪酸1個が残るため、C₇H₁₄O₄の感度は以下のように計算する。

$$C_7H_{14}O_4 \text{ の感度: } (15-8) \times 1 - 0.25 \times 1 = 6.75$$

この過程において、 $C_{11}H_{20}O_5$ と $C_7H_{14}O_4$ の感度を計算した。これからは、トリブチリンのピーク面積を用い、 $C_{11}H_{20}O_5$ と $C_7H_{14}O_4$ の換算後の面積を計算できる。以下の公式が成り立つ。

$$S' = \frac{A_m \times S_x}{A_x}$$

(A_m : トリブチリンの感度、 S_x : $C_{11}H_{20}O_5$ もしくは $C_7H_{14}O_4$ 実際のピーク面積、

A_x : $C_{11}H_{20}O_5$ もしくは $C_7H_{14}O_4$ の感度)

よって、対象物質の換算後の面積を求めることができる。その後、トリブチリンの濃度検量線を用い、対象物質の生成した濃度や収率を求められ、選択率を計算することができる。

$Mg(OH)_2$ を固体塩基触媒として用い、 $250^\circ C$ 、 10 MPa 、触媒粒径が $355 \sim 500 \mu m$ を実験条件として、トリブチリンの転化率、および各生成物の収率を **Fig.19** に示した。反応の進行とともに、トリブチリンの転化率、および各生成物の収率は上がったことがわかった。また、 W/F が小さいとき、生成物のなかで、 $C_{11}H_{20}O_5$ の収率が最も大きい。それは、反応初期において、トリブチリンの脂肪酸(COR)はまず1個がメタノールの水素(H)に置き換えられて、 $C_{11}H_{20}O_5$ は最初に生成する。

反応が進行するとともに、酪酸メチルの収率は徐々に $C_{11}H_{20}O_5$ の収率と同じ値となった。これは、 $C_{11}H_{20}O_5$ は酪酸メチルに転化したと考えられる。また、 $C_7H_{14}O_4$ の収率には大きな変化が見られなかった。これは、 $C_7H_{14}O_4$ が生成される途端、また酪酸メチルの生成に消費されるためであると考えられる。なお、 $C_{11}H_{20}O_5$ の収率は $C_7H_{14}O_4$ より高いのは、トリブチリンが反応系に絶えず補充されるため、 $C_{11}H_{20}O_5$ の生成する速度は $C_7H_{14}O_4$ より速いためである。

(Mg(OH)₂, 10 MPa, 250°C, 355~500 μm)

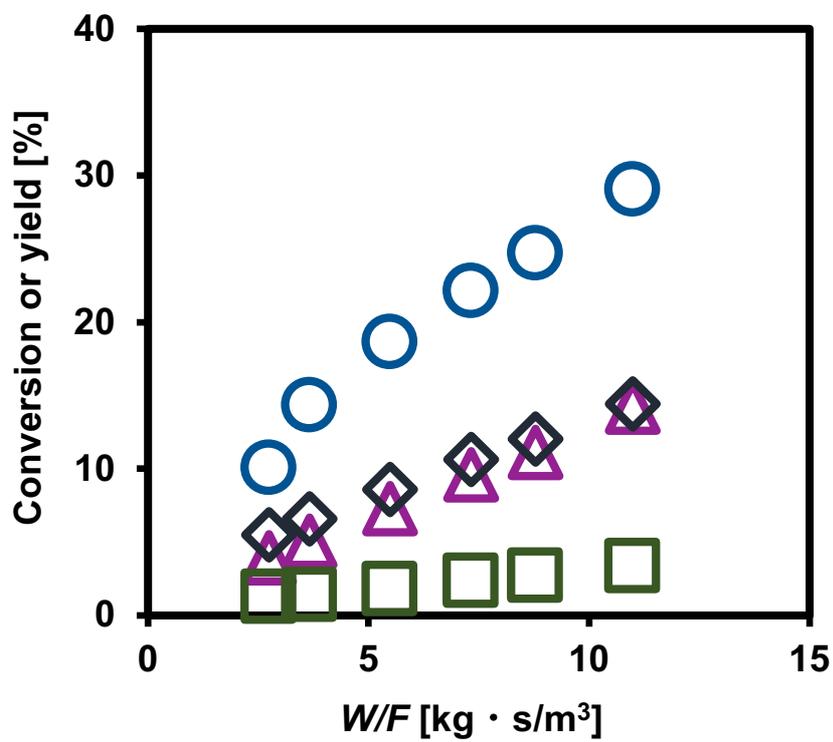
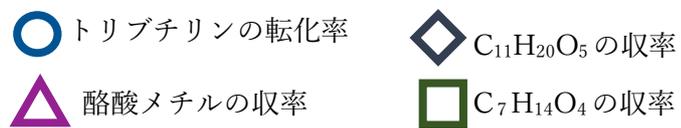
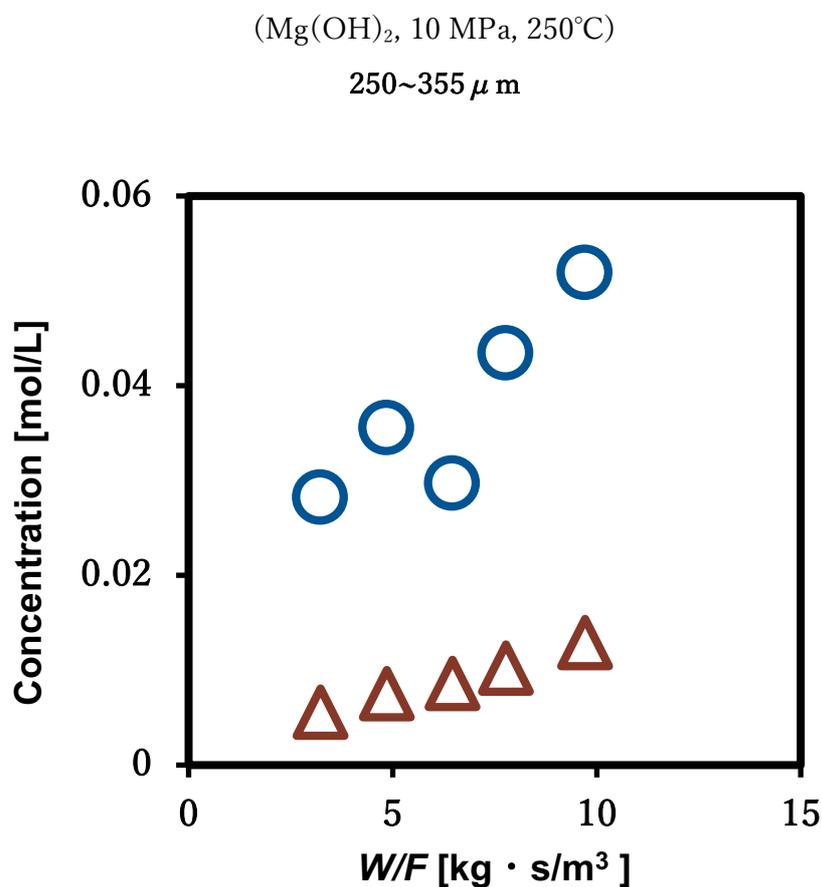


Fig.19 トリブチリンの転化率および各生成物の収率



4.3 中間生成物の濃度と触媒粒径の関係

中間生成物の生成した濃度と触媒粒径の関係について考察した。250°C、10MPa の反応条件で実験を行った。結果は Fig.20 に示した。C₄H₁₄O₄ と C₁₁H₂₀O₅ の濃度は反応の進行とともに増大したことがわかった。また、C₁₁H₂₀O₅ の生成した濃度は C₄H₁₄O₄ の生成した濃度よりも大きい。さらに、触媒粒径の増大とともに、2種類の間中間生成物の濃度は小さくなることがわかった。



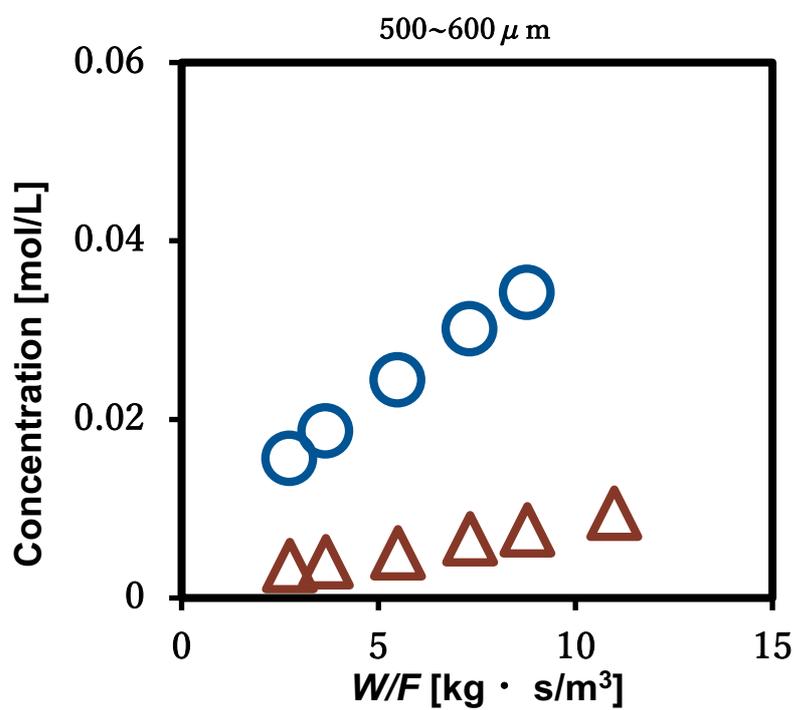
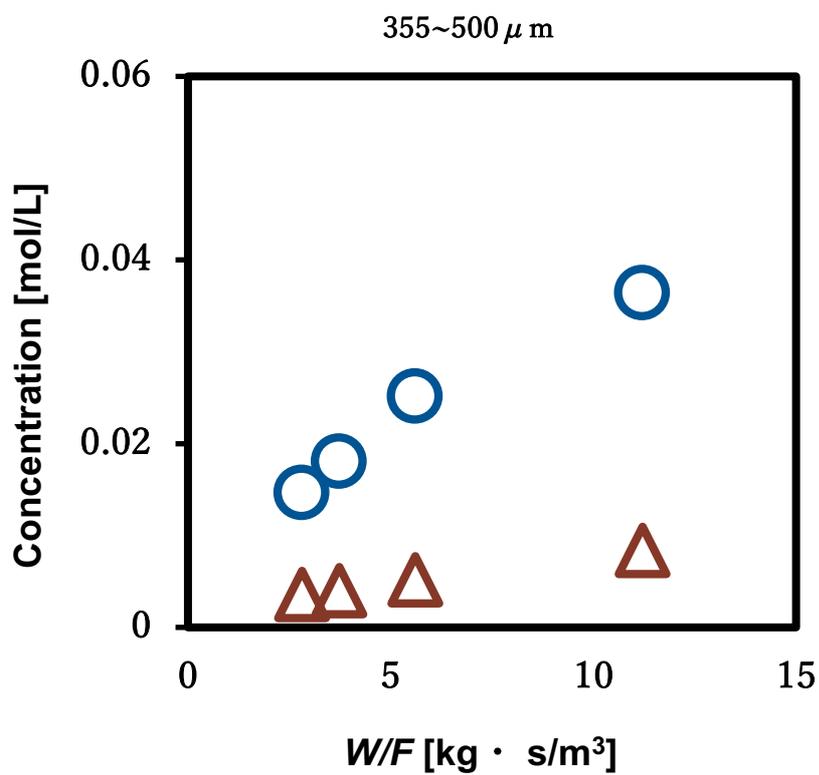
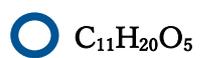


Fig.20 粒径の変化が中間生成物の濃度に与える影響



4.4 生成物質に関する選択性

この過程において、トリブチリンのエステル交換反応における生成物の選択性について説明する。Mg(OH)₂を固体塩基触媒として用い、250°C、10 MPa、触媒粒径が250~355 μmを実験条件として、各生成物の選択性の反応時間依存性をFig.21に示した。W/Fが小さいとき、生成物のなかで、C₁₁H₂₀O₅の選択性が最も大きい。それは、反応初期において、トリブチリンの脂肪酸(COR)はまず1個がメタノールの水素(H)に置き換えられて、C₁₁H₂₀O₅は最初に生成する。

反応が進行するとともに、酪酸メチルの選択性は徐々に上がり、C₁₁H₂₀O₅の選択性は下がったことがわかった。これは、反応の進行するにつれ、C₁₁H₂₀O₅は酪酸メチルに転化したと考えられる。また、C₇H₁₄O₄の収率には大きな変化が見られなかった。これは、C₇H₁₄O₄が生成される途端、また酪酸メチルの生成に消費されるためであると考えられる。

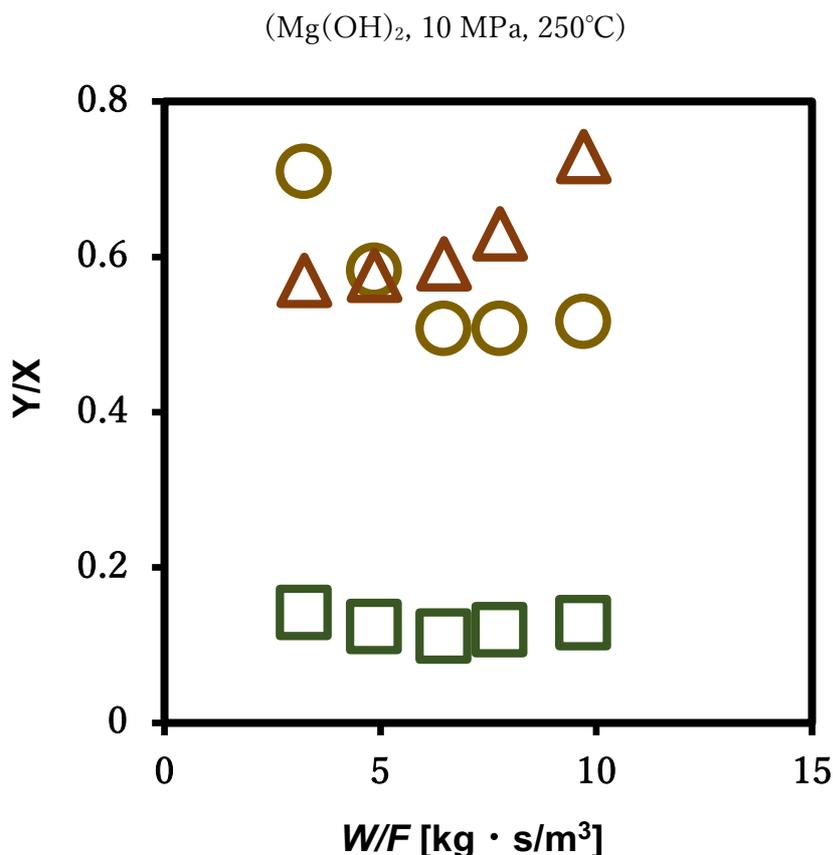


Fig.21 粒径の変化が中間生成物の濃度に与える影響

○ C₁₁H₂₀O₅ △ 酪酸メチル □ C₇H₁₄O₄

4.5 トリブチリンのエステル交換反応の反応経路

各生成物の選択性によって、トリブチリンのエステル交換反応の反応経路を考えた。反応初期は $C_{11}H_{20}O_5$ の選択性が最も大きいのは、反応が始まると、 $C_{11}H_{20}O_5$ が最初に生成されることを示す。また、酪酸メチルの選択性が最後に最も大きい値となるのは、 $C_{11}H_{20}O_5$ と $C_7H_{14}O_4$ は反応後期に酪酸メチルに転化したと考えられる。 $C_7H_{14}O_4$ の選択性には変化が小さく、これは、 $C_7H_{14}O_4$ は $C_{11}H_{20}O_5$ によって生成されたその瞬間、酪酸メチルの生成に消費されるためである。よって、トリブチリンの反応経路は **Fig.22** に示す。

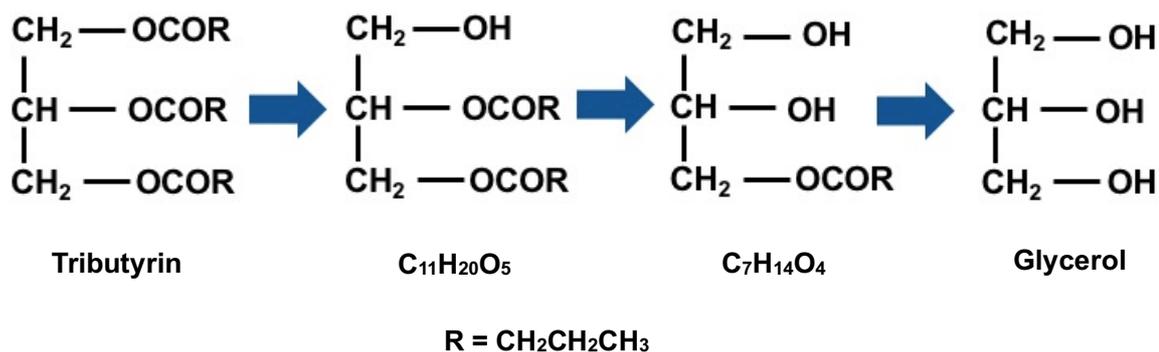


Fig.22 トリブチリンのエステル交換反応の反応経路

第5章 触媒の粒径の変化が反応速度に与える影響の検討

一般に、固体触媒の質量が一定であれば、固体触媒の粒子粒径が小さければなるほど、反応物質が固体触媒に接触する面積が大きく、反応速度も速い^[20]。一方、固体触媒の粒子粒径が大きくなければなるほど、反応物質が固体触媒に接触する面積が小さく、反応速度も遅いと考えられる。本研究では、固体塩基触媒の粒子粒径がトリブチリンのエステル交換反応の反応速度に与える影響について検討した。本章では、その結果について報告する。

検討する順序は以下の通りである。まず、固体触媒の粒子粒径の変化が、トリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率に影響を与えるかどうかを検討しなければならない。次に、粒径ごとにトリブチリンの転化率に違いが出ると仮定すれば、各粒径での反応速度を見積もりする。最後に、反応速度が異なる原因を検討する。

トリブチリンの転化率に基づいて、反応速度を推算するので、各反応条件におけるトリブチリンの転化率を知るために、反応温度と圧力を厳密に制御する必要がある。そのため、流通式反応器を選択し、実験を行った。また、固体塩基触媒の粒子粒径の変化のみがモデル反応としてトリブチリンのエステル交換反応の反応速度に与える影響を検討するので、4章の実験では、反応温度・圧力を一定に設定させ、固体塩基触媒の粒子粒径のみを変化させた。また、データをより正確にするために、各実験では反応時間を示す指標である滞留時間(W/F)も変化させた。実験条件は **Table.17** で示した。

Table.17 流通式反応の実験条件

設定項目	設定数値
温度	250 °C
圧力	10 MPa
固体塩基触媒種	Mg(OH) ₂
触媒重量	0.5 g
固体塩基触媒の粒子粒径	255~355 μm
	355~500 μm
	500~600 μm
流量(メタノール：トリブチリン)	1.2 mL/min:0.1 mL/min
	1.5 mL/min:0.125 mL/min
	1.8 mL/min :0.15 mL/min
	2.4 mL/min:0.2 mL/min
	3.6 mL/min :0.3 mL/min
	4.8 mL/min :0.4 mL/min

温度、圧力と流量は常温常圧条件での値

5.1 固体触媒の粒径が転化率と収率に与える影響を検討する実験

上述した通り、その後の実験データを意味させるためには、まず固体塩基触媒の粒径を変えることによって、トリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率に変化がないかを確認しなければならない。この部分の結果は **Fig.23** に示した。

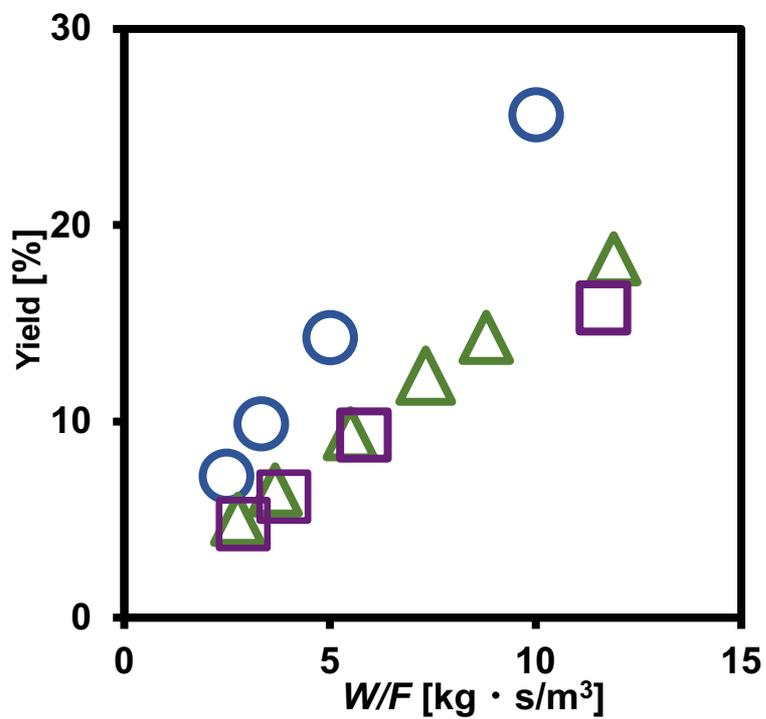
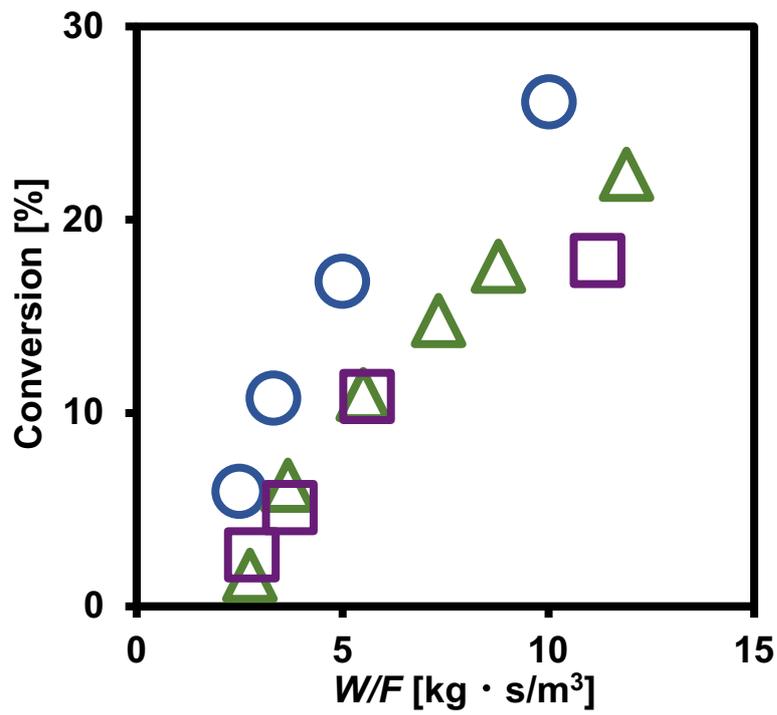


Fig.23 粒径変化がトリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率に与える影響
(250°C、10MPa、 $Mg(OH)_2$)

上記の実験結果から、固体塩基触媒の粒子粒径が大きくなるにつれて、トリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率が低下する傾向があることを示した。そのため、固体塩基触媒の粒子粒径の変化がトリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率に影響したと確認できた。

固体塩基触媒の粒子粒径の増大とともに、転化率と収率が低下したのは、粒径ごとに、トリブチリンの反応速度が異なると考えられる。これからは、各粒径でのトリブチリンの転化率に基づいて、反応速度を見積もりする必要がある。

5.2 各粒径ごとに、反応速度の見積もりの結果

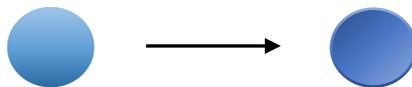
反応速度とは、化学反応の反応物或いは生成物に関する各成分量の時間変化率を表す物理量である。通常、反応速度を表現する式は濃度のべき関数として表現される。

化学反応は、反応物の数により、様々な種類に分類される。例えば、反応が反応系の成分濃度や分圧に無関係に進行する 0 次反応、反応物が 1 種類である 1 次反応、或いはもう一層複雑になり、2 次反応などがある。2 次反応の中には、また 2 つの型が考えられる。反応物が 1 種類の際の反応($2A \rightarrow B$)、および反応物が 2 種類の際の反応である ($A+B \rightarrow C$)。

本研究のモデル反応であるトリブチリンのエステル交換反応の場合では、反応物としてはトリブチリンとメタノールが共存する。しかし、メタノールは溶媒としても役割を果たすので、メタノールの濃度はトリブチリンの濃度よりもはるかに高い。生成した生成物の濃度はメタノールの濃度よりもトリブチリンの濃度に依存する。このような場合では、トリブチリンのエステル交換反応は、トリブチリンの単分子 1 次反応と判断することになる。したがって、本研究では用いるモデル反応であるトリブチリンのエステル交換反応は擬一次反応と判断する。この判断に基づいて、見かけの反応速度の見積もり方を説明する。一次反応の例は以下のように示す。



この反応は反応物 A がある一定の確率で生成物 B に変化する反応であり、反応速度は反応物 A の濃度にもみ依存する。一次反応の概念図は **Fig.** に示した。逆反応を考えない限り反応速度は A の濃度 $[A]$ のみで記述できる。



A の初期濃度が $[A]_0$ の際、時間 t の後、 $x \text{ mol/dm}^3 (= [B])$ が反応したとする。すると $[A]_0 - x$ は時間 t における A の濃度 $[A]$ に等しくなる。B の生成速度 dx/dt は $[A]$ に比例するので、反応速度定数を k とすると、以下の微分方程式が成立する。

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x) \dots 5.1$$

または

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \dots 5.2$$

という式で表すことができる。A は消費され、濃度が減少するので、負号を付ける必要がある。

上式を変型すると、以下のような式を得られる。

$$\frac{1}{[A]} d[A] = -k dt \dots 5.3$$

また、ここで $[A]$ は時刻 t の関数となっている。これは標準的な変数分離型の微分方程式である。以下のような式変形で解を求めることができる。

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \dots 5.4$$

$$\therefore \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \dots 5.5$$

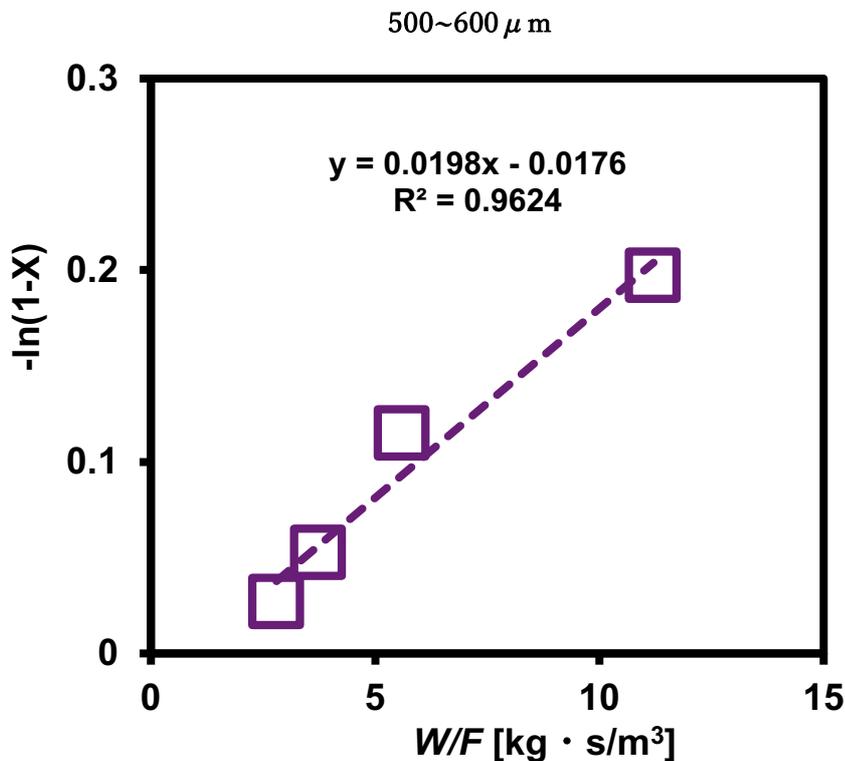
ここでは、 A_0 は反応物の初始濃度であり、 A は一定時刻における反応物 A の濃度である。第 2 章では、反応物の転化率は以下のように定義される。

$$\text{転化率}[X] = \frac{[A_0]-[A]}{[A_0]} = 1 - \frac{[A]}{[A_0]} \dots 5.6$$

を式変形すると、以下のような計算式が得られる。

$$-\ln(1-X) = kt \dots 5.7$$

この式から、 $-\ln(1-X)$ は時刻 t の一次関数であり、この一次関数の傾きは k であることが分かる。 X は反応物のある時刻 t における転化率であるため、 $-\ln(1-X)$ を計算した後、時刻 t の一次関数グラフを作成し、 k を求めることができる。ここで説明しなければならないのは、本研究では、時刻 t をより正確に表すため、反応時間を表す指標である W/F を用いた。これにより、本研究で用いた3種類の固体塩基触媒の粒子粒径で実験を行い、得た転化率に対し、それぞれ反応速度定数を見積もった。その結果は **Fig.24** に示した。



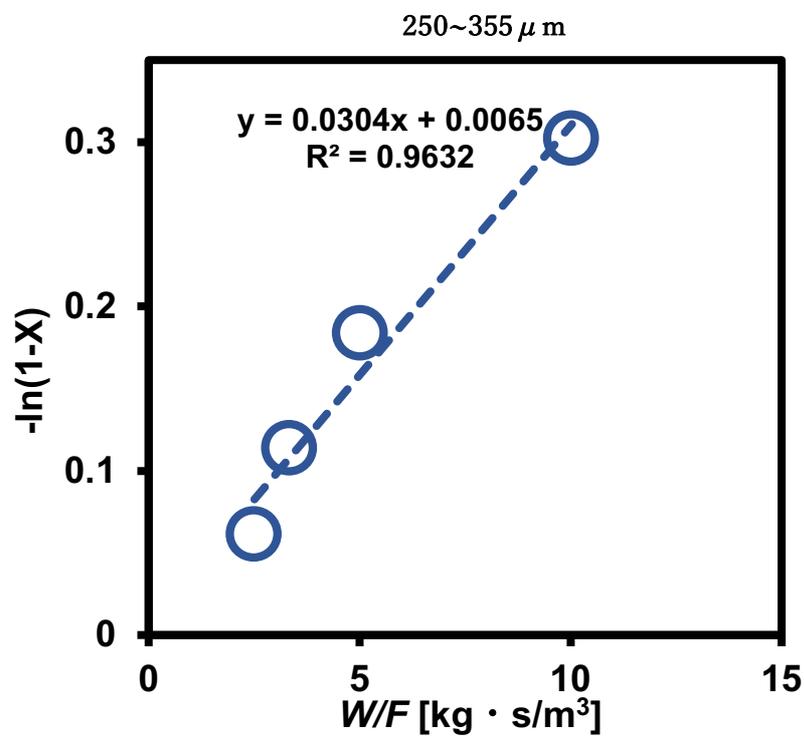
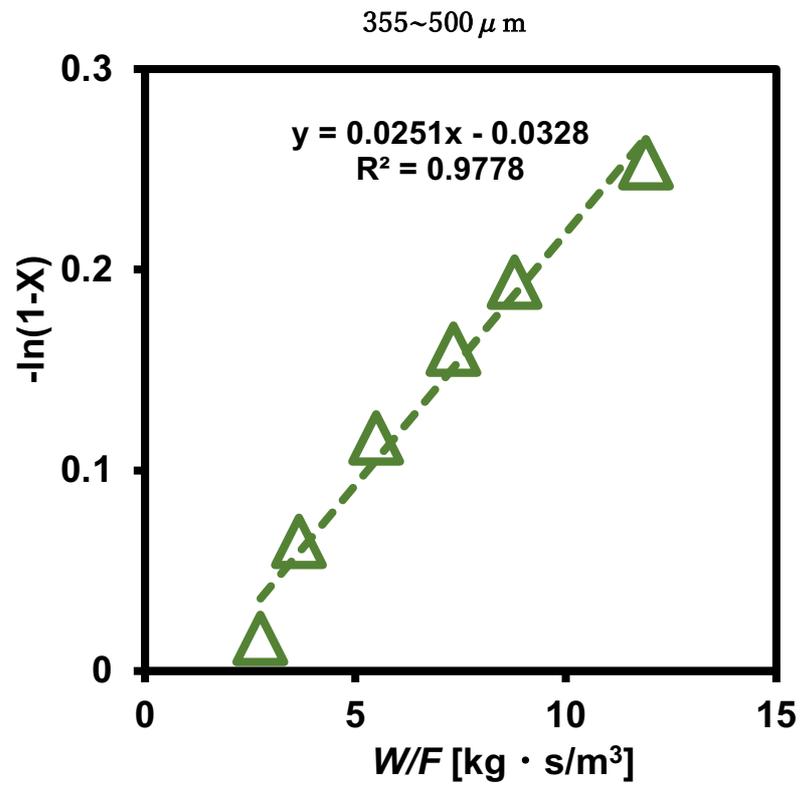


Fig.24 反応速度定数 k の見積もり
(250°C、10MPa、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

粒子粒径は 500~600 μm の固体塩基触媒を用い、実験を行った後、得たトリブチリンの転化率に対し、見積もった反応速度定数を 1 枚目のグラフに示した。このように、粒子粒径は 350~500 μm および 255~350 μm での見積もった反応速度定数はそれぞれ 2 枚目および 3 枚目のグラフに示した。比較しやすいために、Table.18 に異なる粒径に対し、見かけの反応速度定数を見積もった結果を示した。

Table.18 粒径ごとの反応速度定数 k の見積もりの結果

固体塩基触媒の粒子粒径 [μm]	反応速度定数 k
500~600 μm	0.0198
355~500 μm	0.0251
250~355 μm	0.0304

粒径ごとに反応速度定数を見積もった結果、触媒粒径が 500~600 μm 、355~500 μm 、250~355 μm の場合には、反応速度定数 k はそれぞれ 0.0198、0.0251、0.0304 である。固体塩基触媒の粒子粒径の増大とともに、反応速度定数が減少することがわかる。一般に、固体の粒が細かいほど反応は起こりやすいと認識されている。これは、反応の速さは固体表面積と密接に依存する。固体粒子の密度を一定と仮定すると、質量一定の固体物の容積は一定である。粒子が球の場合、表面積は粒径に反比例する^[20]。そのため、粒径が小さいほど、比較的にな大きな表面積を有するので、反応速度が大きくなる。

異なる固体触媒の粒子粒径によって、反応速度が異なることが示された。これは、固体塩基触媒の粒子粒径が反応物の拡散過程に影響したと考えられる。したがって、各粒径ごとに、固体塩基触媒の粒子粒径が物質移動過程に与える影響について考察しなければならない。物質移動過程は固体触媒粒子外表面における物質移動過程、および触媒粒子内での物質移動過程という二つの段階に分けられる。評価する際には、それぞれの物質移動過程を検討する。

5.3 固体塩基触媒の粒子粒径が拡散過程に与える影響の評価

拡散過程は触媒粒子外表面における物質移動過程と触媒粒子内における物質移動過程という二つの段階に分けられる。評価する際には、それぞれ評価する必要がある。

5.3.1 触媒粒子外表面における物質移動過程

触媒粒子外表面における物質移動過程の概念図は **Fig.25** に示した。反応を完成させるには、まず、反応物は境膜を超え、固体触媒の表面に到達しなければならない。この物質移動過程は固体塩基触媒反応の第一歩となり、外部境膜拡散、または触媒粒子外表面の物質移動過程と呼ばれる。本過程では、触媒粒子外表面における物質移動過程について検討する。流体本体中と触媒表面における反応物の濃度差を利用して検討する。

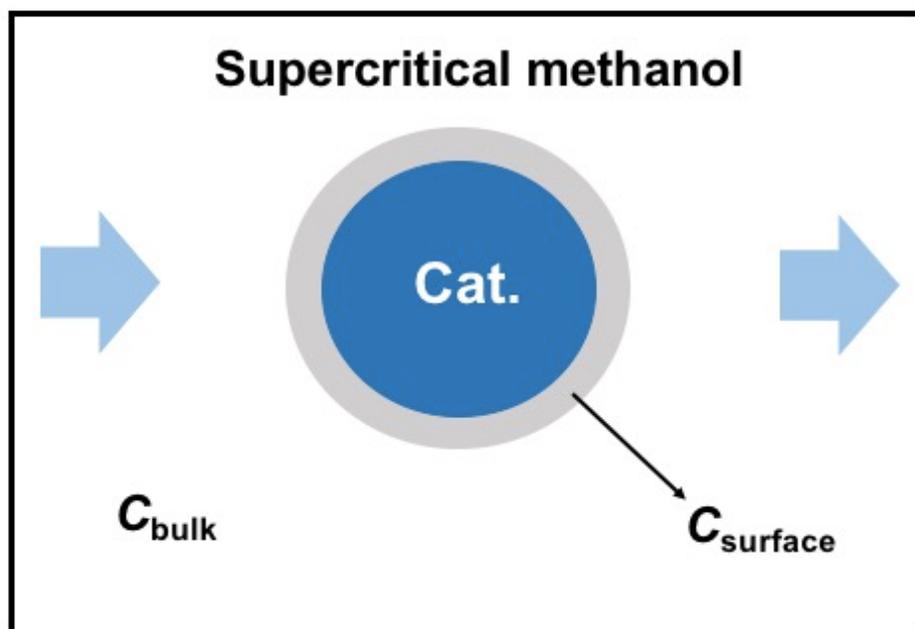


Fig.25 触媒粒子外表面における物質移動過程の概念図

流体本体の反応原料分子 A の濃度を C_{bulk} [mol · m⁻³] とし、固体触媒粒子外表面での濃度を $C_{surface}$ とすると、境膜を通過して反応原料分子 A が固体触媒粒子表面に到達する物質移動モル速度 ($-r_{mA}$) [mol · kg⁻¹ · s⁻¹] は次式で表される。

$$K_c a_m (C_{bulk} - C_{surface}) = -r_A \cdot \cdot \cdot 5.8$$

(K_c : 物質移動係数 [cm s⁻¹]、 a_m : 触媒質量あたりの表面積 [cm² g⁻¹]、 C_{bulk} : 流体の A 濃度 [mol cm⁻³]、 $C_{surface}$: 粒子外表面の A 濃度 [mol cm⁻³]、 r_A : 見かけの反応速度 [mol g⁻¹ s⁻¹])

一般的に、 $(C_{bulk} - C_{surface}) / C_{bulk}$ の値が数%以下であれば、境膜内での物質移動過程は無視できるとされる。なぜなら、 $[C_{bulk}]$ と $[C_{surface}]$ は無限に近づけば、境膜内の反応物質 A の濃度と流体本体の反応物質 A の濃度差が小さく、境膜内の物質移動過程が速いことを意味する。ここで、 a_m は固体触媒粒子単位質量当たりの外表面積であるから

$$am = \frac{6}{d_{ppp}} \cdot \cdot \cdot 5.9$$

(dp : 触媒粒径 [cm]、 ρ_p : 触媒の見かけ密度 [g cm⁻³])

であり、 r_A については実験値であるため、 K_c を求められれば、粒子外表面の物質移動過程を評価するには必要な $(C_{bulk} - C_{surface})$ を求めることができる。 K_c は Sherwood 数の定義から

$$sh = \frac{KcdP}{DAm} \cdot \cdot \cdot 5.10$$

(sh : Sherwood 数 [-]、 DAm : トリブチリンの分子拡散係数)

とされている。Sherwood 数については、Reynolds 数が 3 ~ 10000 の気相中及び液相中において、Wakao らの相関式が成立し、

$$Sh = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \cdot \cdot \cdot 5.11$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Am}} \dots 5.12$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \dots 5.13$$

(Sc : Schmidt 数[-]、 Re : Reynolds 数[-]、 ρ : 流体密度[g cm^{-3}]、

μ : 流体粘度[$\text{Pa s} = \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$]、 u : 流体の線流速[cm s^{-1}])

と表される。以上より D_{Am} が求められれば、 Kc が計算できる。

D_{Am} 、すなわち超臨界メタノール中におけるトリブチリンの拡散係数については、実測値が存在しないため、以下の方法で亜臨界領域、超臨界領域に関して見積りを行う。

まずは超臨界メタノールの場合である。超臨界流体中の相互拡散係数の推算には、以下の Einstein-Stokes 式がよく用いられる。

$$D_{Am} = \frac{k_B T}{6\pi\sigma_A\eta} \dots 5.14$$

(k_B : ボルツマン定数、 σ_A : 拡散分子 A の分子半径[Å]、 η : 流体粘度[Pa s])

次は亜臨界メタノールの場合である。亜臨界領域は、液相であるため、溶液中における溶質の拡散係数の推算式が適用できると考えられる。そこで、希薄溶液における溶質の拡散係数の推算式として一般的な、Wilke-Chang 式を用いて推算する。 D_{Am} は以下の式で表される。

$$D_{Am} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M)^{1/2} T}{\eta V_A^{0.6}} \dots 5.15$$

(ϕ : 溶媒の会合定数、 M : 溶媒の分子量[g/mol]、 T : 絶対温度[K]、

η : 溶媒の粘度[Pa s]、 V_A : A 成分の標準沸点における分子容[cm^3/g])

ここでトリブチリンの標準分子容を推算することができるなら、亜臨界メタノール中のトリブチリンの拡散係数は求まる。

標準分子容とは、ある液体の標準沸点における液体モル体積のことである。加算法を用い、標準分子容を推算することは一般的であるので、これからは加算法によるトリブチリンの標準分子容の推算仕方について説明する。

標準沸点におけるモル体積がない場合、推算法として、Schroeder 法およびその改

良法である Le Bas 法が知られている。Le Bas によれば、**Table.19** に示した(一部のみ示す)分子を構成する各原子の原子容を単純に加算することで、種々の化合物の標準沸点における液体モル体積 $V_b[\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$ を推算することができる^{[21][22]}。

Table.19 標準原子容

Atom	Increment $[\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$
Carbon	14.8
Hydrogen	3.7
Oxygen(except as noted below)	7.4
In methyl esters and ethers	9.1
In ethyl esters and ethers	9.9
In higher esters and ethers	11.0
In acid	12.0
Chlorine	24.6
Ring	
Five-membered	-11.5
Six-membered	-15.0

本研究では用いるトリブチリンはエステルなので、エステル類に注目する。エステル $\text{R-COO-R}'$ については、 $\text{R}=\text{CH}_3$ 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、・・・に対して、 $\text{R}'=\text{CH}_3$ の場合がメチルエステル、 $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ の場合がエチルエステルであり、 $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7$ 以上では高級エステルとして取り扱う。ここで C に結合している酸素分子(2重結合)の値は 7.4 であり、 $-\text{O}-\text{R}'$ の酸素が各種エステルの取り扱いを受けることになる。本研究で取り扱うトリブチリン構造式は **Fig.26** に示し、構造式に対応し、推算値は以下のように示した。

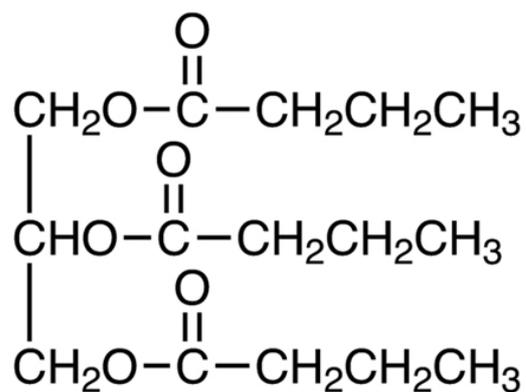


Fig.26 トリブチリンの構造式

Table.20 トリブチリンの標準分子容の計算結果

原子	個数	一個当たりの標準原子容	トリブチリンの標準分子容(総和)[cm ³ mol ⁻¹]
C	15	14.8	373.4
H	26	3.7	
O(二重結合)	3	7.4	
O(高級エステル)	3	11	

上記の加算法により、トリブチリンの標準分子容の推算を行った。したがって、亜臨界状態でのトリブチリンの拡散係数 D_{Am} を推算することができる。

5.3.2 触媒粒子内での物質移動過程の影響の評価

反応物が固体塩基触媒の細孔内部へ拡散する概念図は Fig.27 に示した。反応物質が流体本体から触媒表面へ拡散した後、触媒表面に存在する細孔内に拡散する。本過程では、触媒粒子内における物質移動過程について検討する。本部分の検討では、触媒有効係数 η と Thiele ϕ 数を用いて検討する。

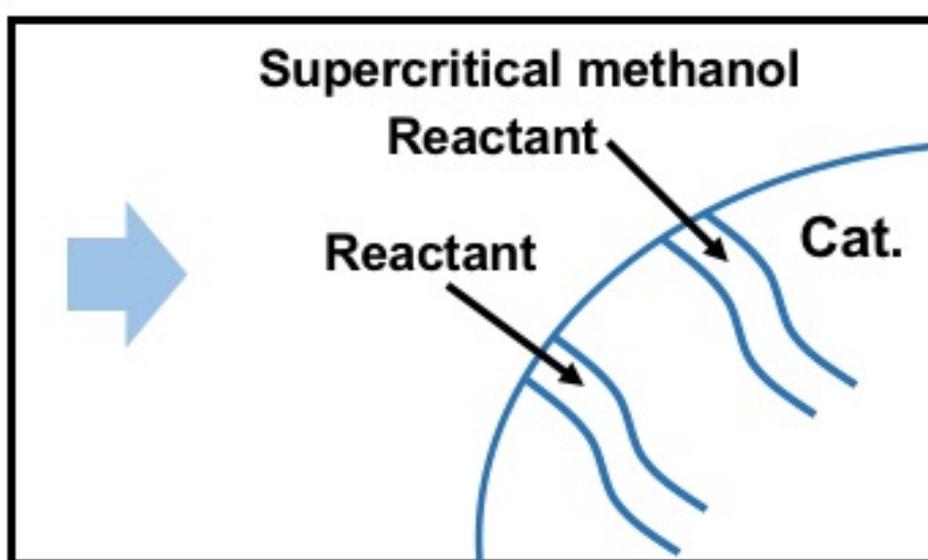


Fig.27 触媒粒子内における物質移動過程の概念図

反応物は触媒表面から細孔内を拡散しながら、反応により消失する。触媒粒子の細孔内の拡散が遅い場合には、反応は触媒表面部分でのみ生じる。すると触媒粒子の表面しか反応に使われず、内部は使われない。これを考察したのが触媒有効係数のモデルである。触媒粒子が実際に示す反応速度と、その触媒粒子細孔内に拡散による影響がない場合の理想的反応速度との比をその触媒の触媒有効係数 η として表現する。一般的には、触媒粒径が小さいと触媒内部まで反応物濃度は高く、触媒全体が有効に使われやすい。逆に粒径が大きくなると拡散律速になってしまうと、触媒表面付近でしか反応が起こらないので、触媒が有効に使われていないこととなる(触媒有効係数が小さい)。Fig.28 には、

一次反応を取り扱った場合の Thiele 数と触媒有効係数の関係の例を示した。Thiele 数が小さいほど、または触媒有効係数が 1 に近いほど、反応支配であることを示している。化学工学会誌^[23]によれば、Thiele 数が 4 より大きい条件では触媒粒子中の反応成分の拡散(細孔内拡散)が反応率に支配的であり、Thiele 数が 0.4 より小さい条件では反応率に及ぼす拡散の影響が無視できるとされている。

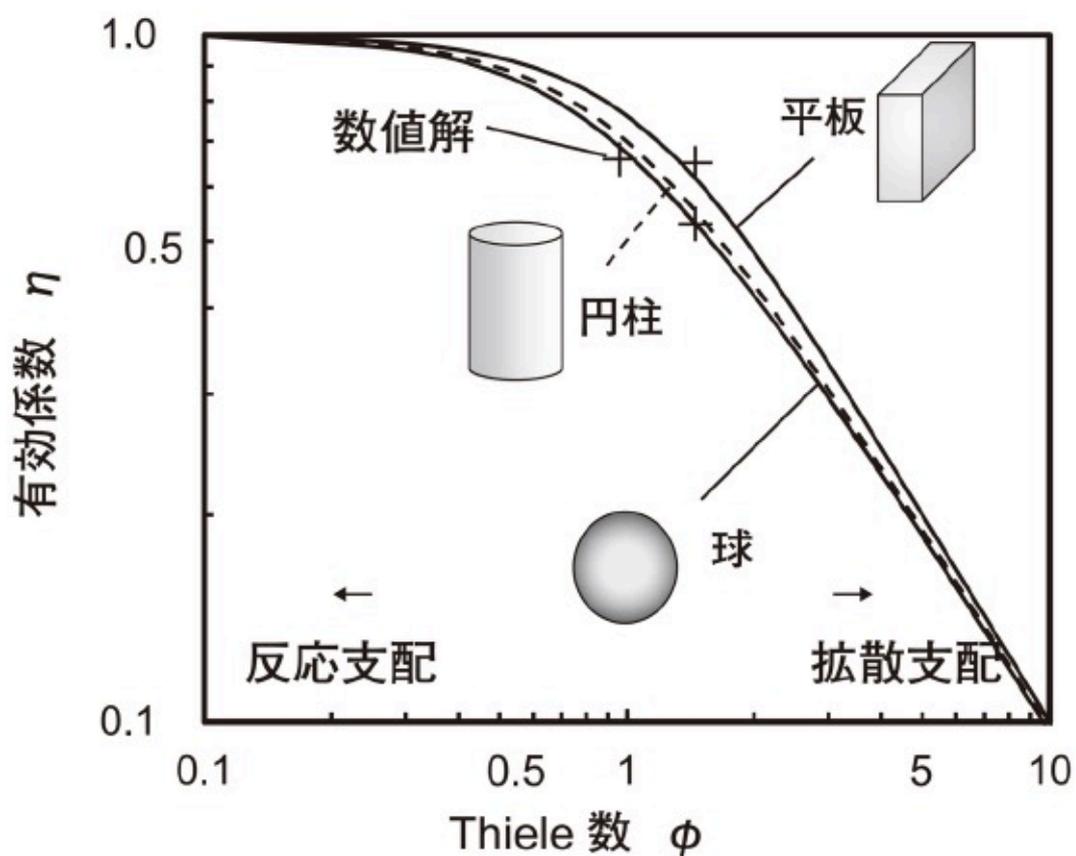


Fig.28 各種形状における Thiele 数と触媒有効係数の関係(一次反応)

本部分では、Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η を用いて、触媒粒子内での物質移動過程について検討を行う。4.2 で述べたように、本研究では、モデル反応としてのトリブチリンのエステル交換反応は一次反応であると仮定する。そのため、以下のような式が成り立つ。

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_{pp}}{DeT}} \cdot \cdot \cdot 5.16$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \cdot \cdot \cdot 5.17$$

(ϕ : Thiele 数[-]、 R : 触媒半径[cm]、 D_{eT} : トリブチリンの有効拡散係数[cm² s⁻¹])

また、見かけの反応速度は反応速度定数と粒子内拡散の反応速度に与える影響である触媒有効係数 η を用いて、

$$-r_p = \phi k[T] \cdot \cdot \cdot 5.18$$

と表される。 DeT を求めるモデルは数種類存在し、本研究のように微小な粉体を成型して得られる触媒粒子では、粉体自身がマイクロ細孔を有し、粉体の間隙がマクロ細孔を形成する場合にはランダム細孔モデルが提案されており、有効拡散係数はマイクロ孔(添え字 i)とマクロ孔(添え字 a)の領域に分けて、下記のように表される。

$$D_{eT} = \frac{\varepsilon i 2(1+3\varepsilon a)}{1-\varepsilon a} \frac{1}{\frac{1}{DKA(r)} + \frac{1}{DTm}} + \varepsilon_a^2 \frac{1}{\frac{1}{DKA(r)} + \frac{1}{DTm}} \cdot \cdot \cdot 5.19$$

(ε : 空隙率[-]、 D_{eT} : クヌッセン拡散係数[m²s⁻¹])

この式はマクロ孔、もしくはマイクロ孔のみしか含まない細孔分布をもつ触媒に対しても適用でき、今回使用した Mg(OH)₂ はマイクロ孔のみ有すると仮定し、上式において $\varepsilon a = 0$ として

$$D_{eT} = \frac{\varepsilon i}{\frac{1}{\varepsilon i} \frac{1}{DKA(r)} + \frac{1}{DTm}} \cdot \cdot \cdot 5.20$$

と表される。そして空隙率 ϵ_i は触媒の細孔体積 V_g と見かけ密度を用いて、

$$\epsilon_i = V_g \rho_p \cdot \cdot \cdot 5.21$$

(V_g : 細孔体積[cm^3g^{-1}])

また、クヌッセン拡散係数 D_{KA} は

$$D_{KA} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T}{MT}} \cdot \cdot \cdot 5.22$$

(r_e : 細孔半径[m])

から計算できる。

5.3.3 固体塩基触媒の粒子粒径が拡散過程に与える影響の評価の結果

Table.21 に、評価に用いた実験条件と固体触媒の情報などをまとめた。

Table.21 実験条件と固体触媒の情報

評価に必要な条件	数値
反応温度[°C]	250
反応圧力[MPa]	10
250°Cにおけるメタノール密度[g cm^3]	0.34
常温下におけるメタノール密度[g cm^3]	0.79
メタノール分子量[g cm^3]	32.04
メタノールの会合定数	1.9
トリブチリンの標準分子容	373.4
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 真密度	2.36
細孔体積[$\text{cm}^3 \text{g}$]	0.115(測定値)
比表面積[$\text{cm}^2 \text{g}$]	23.7(測定値)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の見かけ密度[g cm^3]	1.856

5.3.3.1 触媒粒子外表面における物質移動過程の評価の結果

まずは触媒粒子外表面における物質移動過程の評価の結果について記述する。

Table.22 に、各粒径ごとに、 $(C_{bulk}-C_{surface})/C_{bulk}$ の計算結果を示した。

Table.22 粒径ごとの触媒外表面における物質移動過程の影響の評価

固体塩基触媒の粒子粒径 [μm]	$(C_{bulk}-C_{surface})/C_{bulk}$ [%]
500~600	0.2~0.8
355~500	0.2~0.7
500~600	0.2~0.5

この表から、いずれの固体塩基触媒の粒子粒径も、 $(C_{bulk}-C_{surface})/C_{bulk}$ は全部 1% を超えないことが見られる。本研究で用いた 3 種類の触媒粒径において、触媒粒子外表面における物質移動過程の影響を無視できると考えられる。すなわち、超臨界メタノール中において、トリブチリンの拡散速度が速く、流体本体中と境膜以内におけるトリブチリンの濃度差がほぼないと考えてもよいと思われる。

5.3.3.2 触媒粒子内での物質移動過程の影響の評価

次は触媒粒子内における物質移動過程の評価の結果について記述する。**Table.23** に、各粒径ごとに、Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η の計算結果を示した。

Table.23 粒径ごとの触媒粒子内における物質移動過程の影響の評価

固体塩基触媒の粒子粒径 [μm]	Thiele 数 ϕ	触媒有効係数 η
500~600	0.67	0.80
355~500	0.57	0.85
250~355	0.43	0.90

一般に、Thiele 数 ϕ は 0.1 より小さいであれば、反応が反応律速になると判断する。一方、Thiele 数 ϕ は 5 より大きいであれば、反応が拡散律速になると判断する。計算した結果、いずれの固体塩基触媒の粒子粒径も、Thiele 数 ϕ が 5 よりも 0.1 にもっと接近すると見られる。よって、超臨界メタノール中のトリブチリンのエステル交換反応は拡散が律速になることはなく、ほぼ反応が律速であることと考えてもよいと思われる。ま

た、固体塩基触媒の粒子粒径が 250~355 である場合、触媒有効係数 η が最も大きく、0.90 に接近し、500~600 である場合、触媒有効係数が最も小さく、0.80 しかない。これは、固体塩基触媒の粒子粒径が小さいほど、触媒内部まで反応物濃度は高く、触媒全体が有効に使われやすいと示す。

5.4 触媒設計

現在、固体触媒は工程上に広く応用されており、固体触媒反応の反応速度を上げることが期待されている。ゆえに、触媒の改良に関する研究は盛んに行われている。例えば、固体触媒の表面積を増大させるとか、もしくは固体触媒の空隙率を増大させるような研究は少ない。全部の目的は最大の反応速度を得ることである。最大の反応速度というのは、ある化学反応が拡散律速にならず、完全に反応律速になることである。上記により、このような場合では、Thiele 数 ϕ が 0.1 になり、触媒有効係数がほぼ 1.0 になることが必要である。

では、本研究では用いたモデル反応として、超臨界メタノール中のエステル交換反応の反応速度を最大にするために、上記において算出した反応速度のもとに、固体塩基触媒として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いる場合、どれだけの平均粒径を用いればよいか、算出した。その結果を **Table.24** に示した。

Table.24 完全に反応が反応律速になる際の触媒の条件

k [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Thiele 数 ϕ	触媒有効係数 η	固体触媒の粒径 R [μm]	平均粒径 R [μm]
0.0304	0.1	1.0	36.8	41
0.0251	0.1	1.0	40.5	
0.0198	0.1	1.0	45.6	

この表から、上記において算出した反応速度定数 k を用いれば、拡散律速を無視でき、反応が完全に反応律速になるために、平均粒径が $41 \mu\text{m}$ の固体塩基触媒が必要である。

なお、反応条件を設計するには、反応速度定数 k とトリブチリンの有効拡散係数 D_{eT} の温度と圧力依存性を考察しなければならない。さらに、本研究を工程上に応用されれば、反応律速が拡散律速よりも大きい反応条件を探索すべきである。

第6章 圧力が反応に与える影響の検討

一般に、物質の溶解度は密度に大きく依存する。このため、密度がほぼ一定である通常の液体溶媒では、温度や圧力を変化させても大幅な物性値の変化は期待できない。これに対して、超臨界流体は、圧縮率が極めて大きいので、臨界圧力付近でのわずかな圧力変化に伴って密度が大きく変化する。つまり、超臨界流体は気液相転移がないため、温度や圧力を操作変数として、密度を理想気体に近い極めて希薄な状態から、液体に相当する高密度な状態連続的に変化させることができ、諸物性値の大幅な制御が可能となる。

また、Akizuki ら^[15]は、TiO₂ を固体酸触媒として用い、超臨界水の密度変化が超臨界水中の固体酸触媒反応に影響を及ぼすことを検証した。水の密度が低い際、反応は触媒表面の Lewis 酸点による反応 (Type A) であり、水の密度が高い際、反応は触媒表面での水の解離で生成する OH 基に起因する Brønsted 酸による反応 (Type B) である。これは、超臨界流体の密度変化が固体触媒の酸性や塩基性に影響を与え、固体触媒反応に影響を与える一例である。

本研究では、圧力の変化がトリブチリンのエステル交換反応に与える影響について考察した。本章では、その結果について報告する。

本章の実験は固定床流通式反応器を用いて行った。反応温度と触媒の粒子粒径を一定にして、反応圧力を変える。反応圧力がトリブチリンの転化率に与える影響を考察する。実験条件は Table.25 に示した。

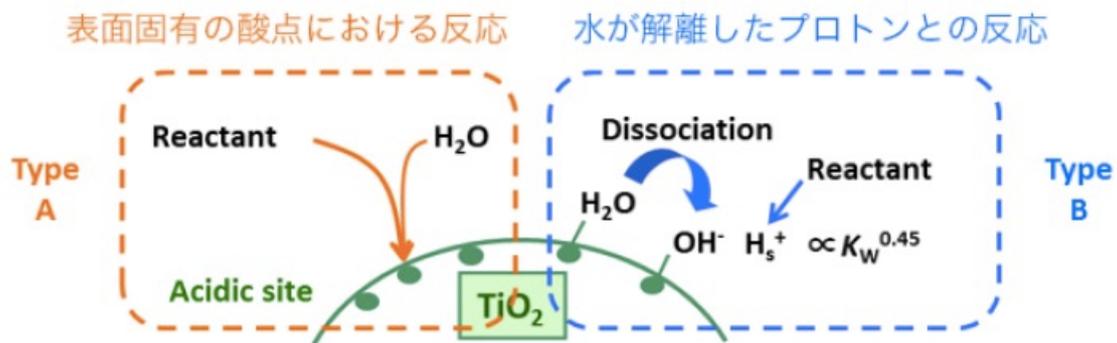


Fig.29 TiO₂ の固体酸触媒反応機構

Table.29 反応条件

設定項目	設定数値
温度	250 °C
圧力	10 MPa
	20 MPa
	30 MPa
固体塩基触媒種	Mg(OH) ₂
触媒重量	0.5 g
固体塩基触媒の粒子粒径	250~355 μm
流量(メタノール:トリブチリン)	1.2 mL/min:0.1 mL/min
	1.5 mL/min:0.125 mL/min
	1.8 mL/min :0.15 mL/min
	2.4 mL/min:0.2 mL/min
	3.6 mL/min :0.3 mL/min
	4.8 mL/min :0.4 mL/min

温度、圧力と流量は常温常圧条件での値

6.1 反応圧力がトリブチリンと酪酸メチルの収率に与える影響

触媒粒径が 250~355 μm の Mg(OH)₂ を用い、反応圧力を 10MPa、20MPa、30MPa に設定した際、反応の変化がトリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率に与える影響を Fig.30 に示した。

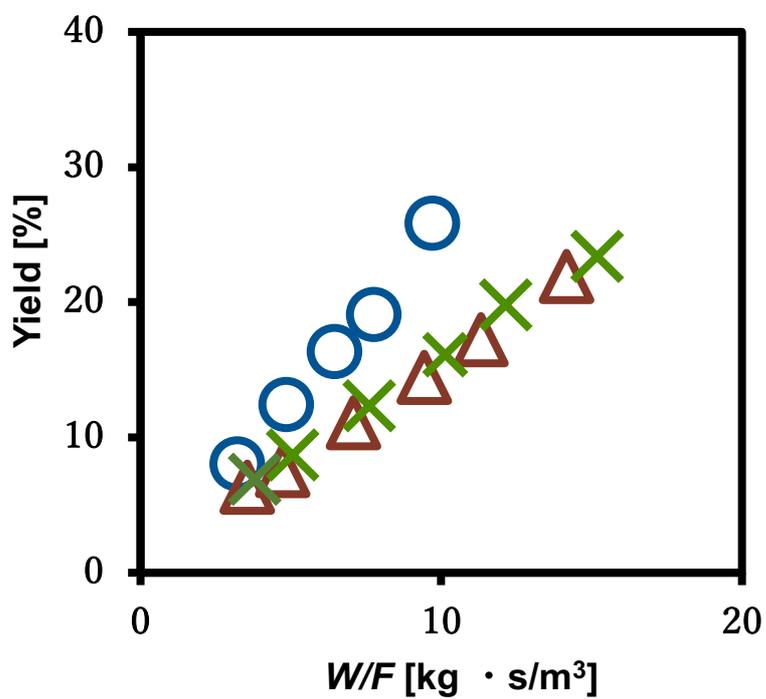
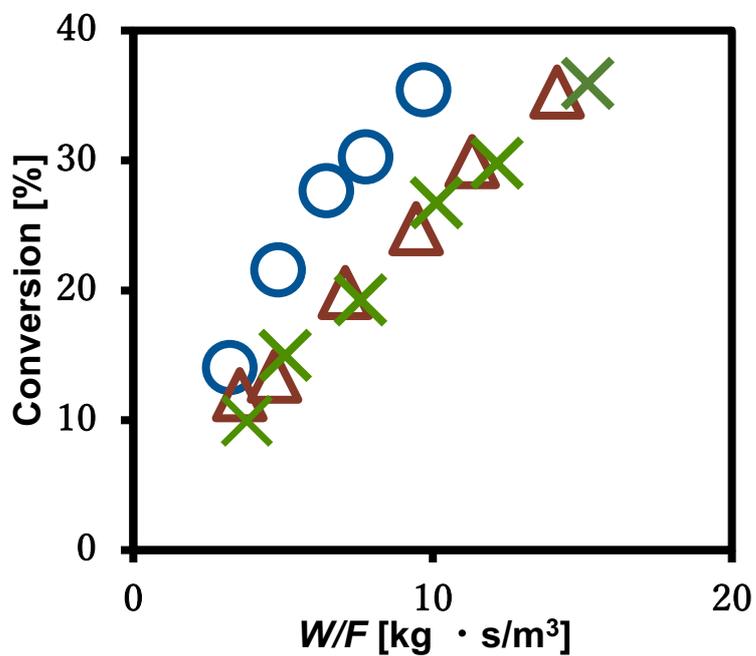


Fig.30 圧力変化がトリブチリンの転化率と酪酸メチルの収率に与える影響

○ 10MPa △ 20MPa × 30MPa

実験結果から、圧力が 20MPa から 30MPa 上昇する場合、トリブチリンの転化率、および酪酸メチルの収率には大きく変化しない。一方、圧力が 10MPa から 20MPa まで変化させると、転化率と収率は大きく変化する。

圧力の変化が超臨界メタノールの密度に影響するので、250°Cでの超臨界メタノールの密度変化を **Table.30** に示す。

Table.30 250°Cにおける超臨界メタノールの圧力変化による密度変化

圧力[MPa]	密度[g/cm ³]
10	0.34
20	0.52
30	0.56

250°Cにおける超臨界メタノールは、圧力が 10MPa から 20MPa まで上昇する場合、密度は 0.34 から 0.56 まで上昇し、変化はおよそ 0.2 である。一方、圧力が 20MPa から 30MPa まで上昇する場合、密度は 0.34 から 0.56 まで上昇し、変化はおよそ 0.04 であり、変化が 0.2 より小さい。小さい密度変化がトリブチリンの転化率に影響が見られないが、大きな密度変化がトリブチリンの転化率に影響を及ぼす可能性が考えられる。

また、圧力を変化させるなら、超臨界メタノールの密度のみが変化することではなく、比誘電率などの物性値も変化する。これらの物性変化が固体触媒表面の塩基性、例えば水酸基 OH の数や塩基強度に影響し、反応に影響を及ぼすと考えられる。圧力の変化が反応に与える影響を明らかにするために、今後はまた実験を行う必要がある。

6.2 反応圧力が拡散過程に与える影響の検討

固体触媒の粒径が拡散過程に与える影響を考察すると同様に、反応圧力が拡散過程に与える影響を考察するために、Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η を算出した。その結果を **Table.25** に示した。

Table.25 圧力の変化が物質移動過程に与える影響の変化

圧力 [MPa]	Thiele 数 ϕ	触媒有効係数 η
10	0.50	0.87
20	0.42	0.91
30	0.42	0.91

Table.25 の結果を見ると、反応圧力を 10MPa から 20MPa まで上昇させると、Thiele 数 ϕ が 0.1 に近づき、触媒有効係数 η が 1 に近くなった。しかし、反応圧力を 20MPa から 30MPa まで上昇させると、Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η には大きな変化が見られなかった。そのため、反応圧力のある程度で上昇させると、反応が速く進行することができると考えられる。また、反応圧力の変化が、物質移動過程にも影響を与えられられる。よって、反応圧力を変える実験において、圧力の変化が超臨界メタノールの物性、例えば密度などに影響し、その物性が物質移動過程に影響を与え、最後に反応速度に影響を与えられられる。しかし、反応圧力の変化が超臨界メタノールのどのような物性に影響し、その物性がどのように物質移動過程に影響を与えるか、もっとの検討を行う必要がある。

第7章 結言

本研究では、固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いて、トリブチリンのエステル交換反応をモデル反応として、超臨界メタノールが固体塩基触媒反応に与える影響を速度論的検討を行った。最初は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を固体塩基触媒として、バッチ式反応器を用い、触媒の安定性実験を行った。超臨界メタノール中で 30 分程度の処理で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶性が変化しなくなると明らかにした。

次に、流通式反応器を用いて、流通式反応を行った。トリブチリンのエステル交換反応の最終的生成物、および中間生成物を定性、および定量的に分析した。さらに、生成物の選択率によって、トリブチリンのエステル交換反応の反応経路を解明した。続いて、触媒粒径、および反応圧力の変化が反応に与える影響を検討した。まずは検討した項目は固体塩基触媒の粒径変化が物質移動過程に与える影響であった。固体塩基触媒の粒径の増大とともに、トリブチリンの転化率が下がった。これは、粒径の増大が反応速度に影響を与えるためである。よって、粒径ごとに反応速度について解析した。粒径の増大とともに、トリブチリンのエステル交換反応の反応速度が小さくなることがわかった。これに基づいて、触媒粒子外表面における物質移動過程と触媒粒子内の物質移動過程についてそれぞれ評価した。本研究において、用いた3種類の固体触媒の粒径は、いずれの粒径も触媒粒子外表面の物質移動過程の影響を無視できると考えられる。また、触媒粒子内の物質移動過程においては、本研究の反応は、完全に反応律速ではないが、粒径が小さくなると、拡散の影響が減少すると考える。また、触媒の粒子粒径が小さいほど、触媒が有効に使われたという結論に至った。

最後に、反応圧力が反応に与える影響を検討した。本研究では、圧力は 10MPa～30MPa に設定した。圧力が 10MPa から 20MPa まで上昇する場合、トリブチリンの転化率は大きく変化するが、20MPa から 30MPa まで上昇する場合、転化率は大きく変化することが見られなかった。この部分においても、Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η について計算した。計算した結果は、反応圧力の変化が物質移動過程に影響を与えることを示す。具体的にどのような物性が影響を受けて、その物性がどのように物質移動過程に影響を与えるか、もっとの検討を行う必要があると考えている。

エステル交換反応はバイオディーゼルの生産等に重要な反応である。しかし、従来法によっては反応速度が小さいことは問題となっている。より速い反応速度を得るため、本研究によって、理論的な根拠を提供できると期待される。

<参考文献>

- [1] 高橋侑佳, 酸による被毒現象を利用した高温高压水中で固体触媒が示す塩基性の新規評価手法の開発, 東京大学大学院修士論文 (2019)
- [2] REFPROP.NIST Standard Reference Database23, version 9.1
- [3] C. Johann *et al.*, *Journal.*, **109**(2011)14
- [4] 坂 志郎, 廃油脂及び未利用油脂を用いたバイオディーゼル燃料化技術(混相状態での製造課題克服に向けた超臨界流体の魅力), *混相流*, 25 巻, 2 号(2011)
- [5] 化学工学会, 超臨界流体部会 <http://www2.scej.org/scfdiv/scf.html>
- [6] 固体触媒, 日本化学会, 内藤周式, 共立出版(2017)
- [7] 田部 浩三, 固体酸・塩基の基礎と応用, 有機合成化学第 33 巻第 11 号, 843~853(1975)
- [8] Masato K., Mitsumasu U., Takekazu K., Masahiko T., Yoichi A., *et al.*, Biodiesel Production from Soybean Oil Using Calcium Oxide as a Heterogeneous Catalyst. *Journal of the Japan Institute of Energy*, **85**, 135-141(2006)
- [9] Xuejun L., Huang H., Yujun W., Shenlin Z., Xianglan P., Transesterification of soybean oil to biodiesel using Cao as a solid base catalyst. *Fuel*, **87**, 216-221(2008)
- [10] 岡崎聡史, 後藤元信, 佐々木満, 福山和哉, 廣瀬勉, 超臨界メタノールを用いたバイオディーゼルの製造
- [11] Shiro, S., Biodiesel Production Technology with Waste and Unused Oils(Supercritical Fluid to Overcome Multiphase Flow Production Problems), *Japanese J. Multiphase Flow* Vol.25 No.2(2011)
- [12] Kruse, A. & Dinjus, E. Hot compresses water as a reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. *J. Supercrit. Fluids* **39**, 362-380(2007)
- [13] 碓屋隆雄, フィリップ G, ジェソップ, 野依良治, 有機合成化学協会誌第 53 巻第 5 号
- [14] 富田 賢吾, 超臨界水中の固体触媒反応の反応工学的解析, 東京大学大学院博士論文 (2003)
- [15] 秋月 信, 高温高压水中における固体酸触媒反応の反応工学的解析, 東京大学大学院博士論文 (2010)
- [16] S. Nasreen *et al.*, *Fuel Proc. Technol.*, **148**(2016)76
- [17] satoshi F., *et al.*, Solid basicity and Catalytic action of CaO-MgO Systems. *Gypsum & Lime* No. **50** (1977)
- [18] 服部英角, 野由美子, 固体塩基触媒の最近の進歩, 有機合成化学, 第 42 巻第 1 号
- [19] Kouzo, M., Umemoto, M., Kasumo, T., Tajika, M., Aihara, Y., Sugimoto, Y., Hidaka, J., *J. Jpn. Inst. Energy*, **85**,(2), 135(2006)

- [20] 紺野, 利安義雄, 反応速度に対する反応物の粒径の影響—パソコン計測を利用して—, 化学と教育 42 卷 11 号(1994)
- [21] G. Le Bas. The Molar Volumes of Liquid Chemical Compounds. Longmans, Green, New York, U.S.A(1915)
- [22] R.C.Reid, J.M. Prausnitz and T.K Sherwood. The Properties of Gases and Liquids. 3rd ed., Chap.3, McGraw-Hill, New York, U.S.A(1977)
- [23] 化学工学会社 第 79 卷 第 9 号、連載 Excel で解く化学工学 10 大モデル 第 11 回 触媒有効係数(2015)

<謝辞>

本修士論文は東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム専攻 秋月研究室において、2018年9月から2021年2月までの2年半間に行った研究成果をまとめたものです。研究の遂行に当たっては、数多くの方々にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

主査の秋月信先生には、普通の研究生生活において、研究に対して迷っているところがあると、いつでも熱心に相談をさせ、アドバイスを頂きました。また、ゼミや学会の発表などを通じて様々なご指摘・ご指導を頂きました。さらに、論文や中間発表・最終発表の要旨の内容について、何度でも添削し、データの解釈について多くの助言を頂きました。本当に感謝の言葉をしか言えません。内容の以外、文章や図などの細かい表現方法にも丁寧な助言を頂きました。それは、研究だけではなく、今後の生活に対しても非常に大事なものだと思います。さらに、実験装置の使用法やメンテナンスの仕方など非常に丁寧にご指導いただきました。大変感謝しております。大島先生には、いつもゼミを通じて、指導を頂きました。大島先生からの指摘には、自分が自分の研究に存在する問題点を認識させ、内容を見直す力がある。この過程において、自分のロジックな考え方がよく鍛えられました。副査である愛知正温先生には、研究の応用面上において的確な指導や助言を頂き、この研究内容をより高い完成度で完成するには、非常に大事なアドバイスを頂きました。ありがとうございます。交流が深い研究室である同専攻の大友研究室の皆様には、比表面積計や触媒成型器をお貸しいただきました。大友研究室の皆様のご厚意が無ければ私の研究は成り立ちませんでした。大変助かりました。布浦鉄兵先生には、測定用機器 GC-MS をお貸しいただきありがとうございます。東京大学物性研究所 X線測定室の矢島先生には、XRD の使用法を丁寧にご指導いただきました。ありがとうございます。同研究室の Anna legaspi には、実験を行っていたとき、よくお互いの研究内容についてお話しして、学生同士の目線から私にアドバイスしていただきましてありがとうございました。なお、私の彼氏、楊舒翔は、私の研究に関する話をよく耳を傾けます。2年半間の研究生生活には、辛いときもあり、その時、支えてくれてありがとうございます。最後に、研究生生活を温かく見守り、支えてくれた両親に感謝を捧げたいと思います。

本修士論文は、ここに書いた方、書ききれなかった方皆様の支えがあって、形にすることができたと考えています。ありがとうございます。

2021年1月 張 瑞子