

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻

平成 30 年度

修士論文

酸による被毒現象を利用した
高温高圧水中で固体触媒が示す塩基性の新規評価手法の開発

2019 年 2 月 21 日提出

指導教員: 大島 義人 教授

高橋 侑佳

目次

第 1 章 研究背景	4
1.1 高温高压水の特徴	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	7
1.2.3 固体塩基触媒	9
1.2.4 触媒が劣化する原因	10
1.3 高温高压水中の固体触媒反応	10
1.3.1 高温高压水と固体触媒の相性	10
1.3.2 ヘミセルロースバイオマス(キシロースまたはキシラン)からの乳酸合成	10
1.3.3 特異的な触媒反応機構を示した例	11
1.3.4 ステアリン酸の脱炭酸反応	12
1.3.5 アミドの加水分解反応 ¹	12
1.4 固体触媒表面性質の既往の評価法	13
1.4.1 指示薬法	13
1.4.2 昇温脱離法	13
1.4.3 振動スペクトルを観測する方法	14
1.4.4 酸の添加による塩基量の定量	15
1.4.5 アセトニルアセトン環化反応を用いた酸・塩基性質の評価	16
1.4.6 循環型吸着実験装置を用いた検討(高温高压水中)	16
1.4.7 モデル反応を用いた固体触媒酸点の種類の検討(高温高压水中)	18
1.5 研究目的	19
1.6 本論文の構成	19
第 2 章 実験方法	20
2.1 反応系の紹介	20
2.2 試薬	21
2.3 固体触媒調製法	22
2.4 実験操作	22
2.4.1 回分式反応器の概略および実験手順	22
2.4.2 固定床流通式反応装置の概略と実験手順	24
2.4.3 パルス注入式吸着実験装置の概略と実験手順	26
2.5 分析方法	28

2.5.1 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)	28
2.5.2 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)	29
2.5.3 X線回折法(XRD)	30
2.5.4 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析(ICP-OES)	31
2.5.5 窒素吸着法	31
2.5.6 昇温脱離法(CO ₂ -TPD)	31
2.6 用語の定義	31
第3章 触媒のキャラクタリゼーション	33
3.1 XRD 測定結果	33
3.2 ICP-OES による溶出金属成分の定量	34
3.3 比表面積計による表面分析結果	36
3.4 CO ₂ -TPD による塩基性質分析	38
第4章 ベンズアミド加水分解を用いた評価手法	40
4.1 回分式反応器を用いた検討	40
4.2 流通式反応器を用いた検討	41
4.2.1 ベンズアミド加水分解生成物	41
4.2.2 被毒物質に酢酸を用いた実験	41
4.2.3 被毒物質に安息香酸を用いた実験	43
4.2.4 触媒効果の算出	44
4.2.5 触媒効果の添加酸濃度依存性	45
4.2.6 Langmuir 吸着モデルを用いた解析手法の提案	47
4.2.7 塩基点の量の算出	48
4.2.8 触媒有効係数の検討(反応律速であることの確認)	52
4.2.9 濃度依存性の検討	57
第5章 アセトニルアセトン環化反応を用いた評価方法	59
5.1 高温高圧水中でのアセトニルアセトンの反応	59
5.2 固体触媒を用いたアセトニルアセトン環化反応	62
5.2.1 被毒物質に酢酸を用いた検討	62
5.2.2 被毒物質に安息香酸を用いた検討	63
5.2.3 触媒効果の添加酸濃度依存性	66
5.3 固体触媒を用いたアセトニルアセトン環化反応(触媒前処理後)	67
5.3.1 触媒効果の添加酸濃度依存性	67
5.3.2 高濃度領域での酸添加実験	75

5.3.3 Langmuir 吸着モデル式を用いた解析.....	77
5.3.4 塩基点の量の算出.....	77
5.3.5 高温焼成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 触媒を用いた検討.....	79
5.3.6 プロトン濃度の関与.....	81
5.3.7 Freundlich 式を用いた解析.....	82
5.3.8 触媒有効係数の検討.....	86
第 6 章 パルス注入式吸着実験装置を用いた検討.....	91
6.1 ペクレ数の算出.....	91
6.2 酸の注入による応答.....	91
6.2.1 無触媒条件での注入酸の応答.....	91
6.2.2 触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使用時の応答.....	94
6.2.3 ピーク面積の定量性.....	96
6.2.4 酢酸とプロピオン酸での検討.....	97
6.3 解析手法.....	99
第 7 章 結言.....	100
<参考文献>.....	101
<謝辞>.....	104

第 1 章 研究背景

1.1 高温高压水の特徴

Fig. 1 に水の状態図を示した。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、温度上昇と共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を示すようになる。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。水では、臨界温度 T_c は 374°C 、臨界圧力 P_c は 22.1 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水となる。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水は超臨界水に対して亜臨界水と名付けられている。また、亜臨界水と超臨界水を一括りにする際は、高温高压水という言葉を使用する。

高温高压水は、常温の水とは異なる性質をもつ。**Table 1** に、水の物性値を相状態別にまとめた表を示す。この表より、超臨界状態の水は液体と気体の中間的な性質を持った流体であることが分かる。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。また、**Fig.2** に示す水の誘電率の温度・圧力依存性のグラフの通り、水は常温では高い比誘電率をもつが、臨界点付近では有機溶媒と同程度まで低下する。誘電率が低いと、通常は 2 相に分離する有機物質と水の間にある界面が消え、均一相を形成できる。よって有機物と無機物の混在する系の混合や反応を急速に進行させることが可能である。このような性質により、原料を溶解させるために使用する有機溶媒を水で代替可能なため、環境負荷の小さいプロセスの開発が期待できる。さらに、**Fig. 3** で示したイオン積の温度・圧力依存性のグラフから分かるように、高温高压水は常温の水と比較してイオン積が高く、酸・塩基触媒として作用することが知られている。これら水の誘電率やイオン積など、物性を温度や圧力の調整で制御可能であることは、有機溶媒では実現が困難な性質である。さらに、物性は温度と圧力の調節のみで変化させられ、条件の微小変化で物性を連続的かつ大幅に変化させられるという物性の可変性が、高温高压水の大きな特徴の 1 つである。

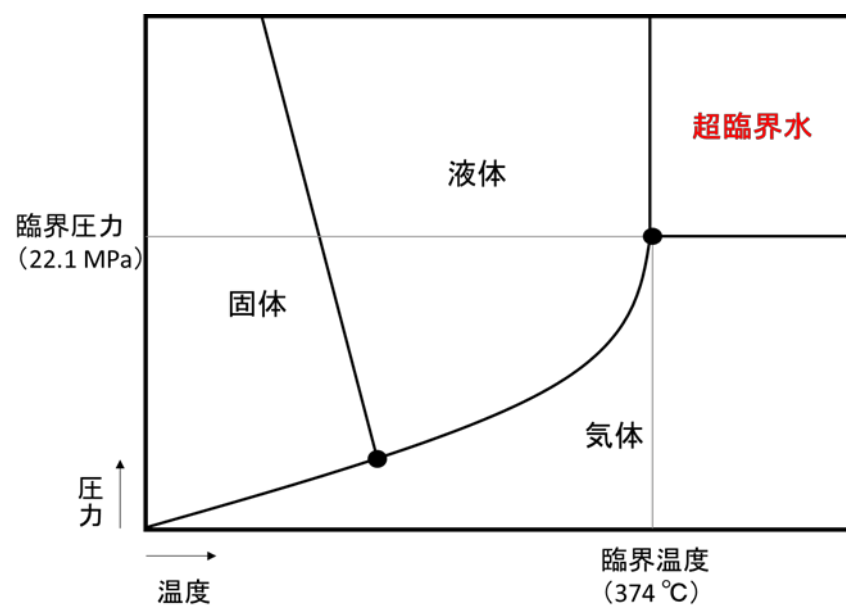


Fig. 1 水の状態図

Table 1 水の状態の違いによって異なる物性値^[1]

状態	気体	超臨界	液体
密度[kg/m ³]	0.6~2	200~900	600~1600
粘度[10 ⁵ kg/m/s]	1~3	1~9	20~300
拡散係数[10 ⁸ m ² /s]	1000~4000	1~40	0.02~0.2
熱伝導率[mW/m/K]	4~30	20~150	80~250

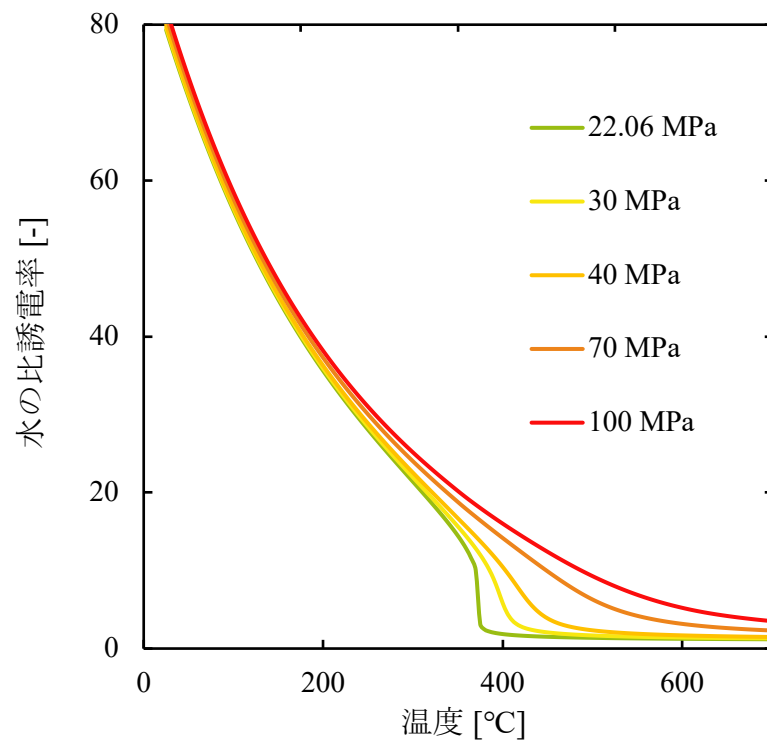


Fig.2 水の比誘電率の温度・圧力依存性

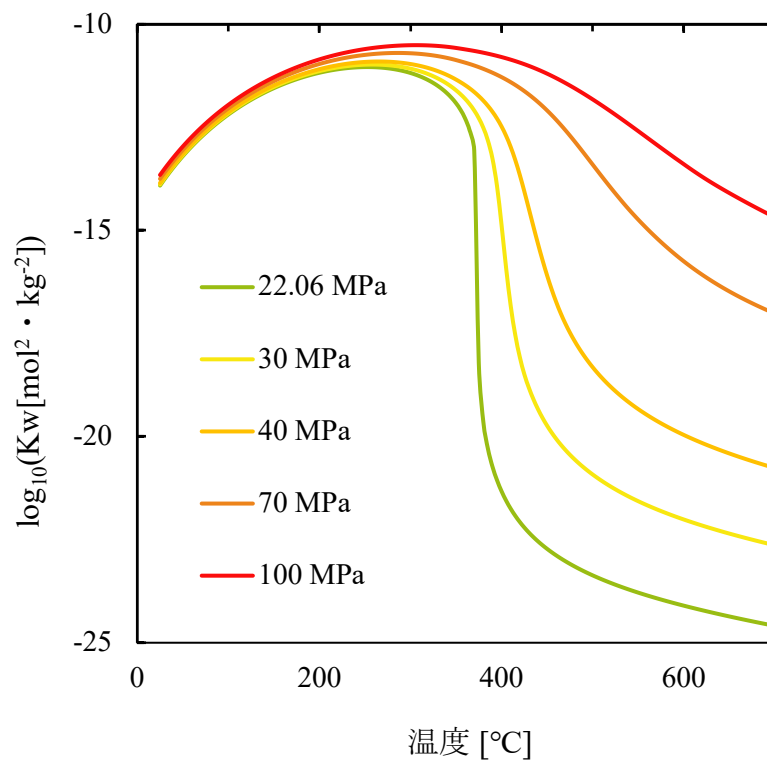


Fig. 3 水のイオン積の温度・圧力依存性

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

化学反応を著しく促進するが、反応前後で自分自身に変化しない物質は触媒と呼ばれる。触媒は大きな分類として、触媒が反応液に溶けた状態で作用する均一系触媒と、触媒と反応物が固体と液体または固体と気体の状態で作用する不均一系触媒に分けられる。不均一系触媒は固体触媒とも呼ばれる。本研究では、高温高圧水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。触媒の性能は、活性が高いこと、目的とする生成物の選択性が高いこと、寿命が長いことが重要とされる。触媒は反応物質中の不純物と反応して活性を失ったり、固体触媒では特に焼結、相転移、相分離、破碎などを起こして劣化したり、反応物質が炭化して触媒表面に炭素析出が起こり活性が失われたりするからである。また、触媒が活性を失った場合、それが再生しうるかどうかは工業上は重要な問題となる^[2]。

1.2.2 固体触媒の酸・塩基性質^[3]

固体触媒がもつ重要な性質として、酸・塩基性質がある。酸・塩基による反応は極性反応の典型的なものである。また、酸化触媒反応においても酸・塩基性はその作用に関与することが知られている^[4]。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といえる。均一酸触媒または均一塩基触媒と同様に、固体触媒の表面もブレンステッド型とルイス型の酸・塩基性質をもつ。固体表面のこのような活性点はそれぞれ酸点、塩基点と呼ばれる。そして、この活性点のもつ性質は量、種類、強度によって特徴づけられる。量とは、触媒重量または表面積あたりに存在する活性点の数を示す。種類とは、ブレンステッド型かルイス型かの違いである。強度とは、それぞれの活性点の酸・塩基の強度を示す。**Fig. 4** に量、種類、強度のイメージ図を示した。棒は酸点または塩基点を示し、色の違いは種類の違いを、太さの違いは強度の違いを表している。例えば、量が多ければ、反応できるサイトが多いことになるため、反応速度は大きくなる。種類が異なれば、異なる反応機構の反応を促進できる。強度は、活性点としての能力を示す指標であり、強度は反応速度と反応経路の両方に影響を与える。例えば酸触媒の報告を**Table 2** に示した。酸種類と酸強度は触媒活性に影響を及ぼす。強い Lewis 酸をもつアルミナはアルコールの脱水反応(Brønsted 酸と強い Lewis 酸で反応が進行)に活性であるが、Brønsted 酸が必要なクメンの分解には不活性である^[2]。

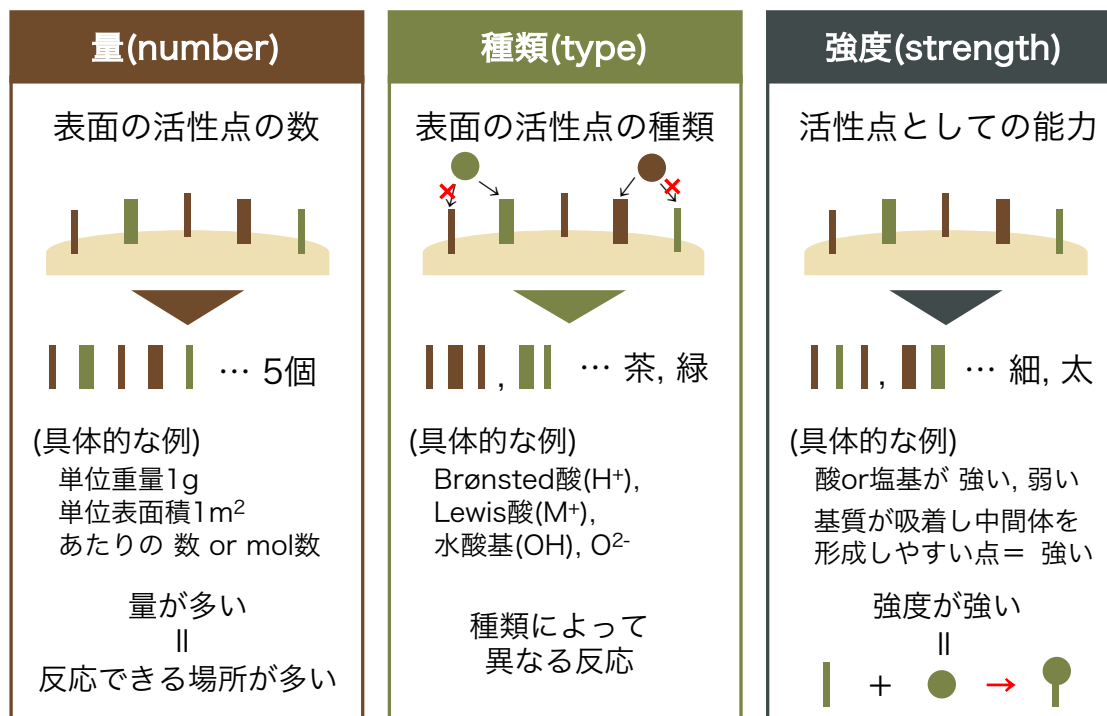


Fig. 4 酸・塩基点が持つ3つの性質のイメージ

Table 2 酸触媒の酸の種類と触媒活性^[2]

	強酸		触媒活性	
	Brønsted 酸	Lewis 酸	脱水	クメン分解
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	○	◎	○	◎
Al ₂ O ₃	×	◎	○	×

1.2.3 固体塩基触媒

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^[5]。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の塩基性質に注目した検討を行うこととした。

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。実験は高温高压水中で行われるため、この条件で安定に存在可能な触媒を用いなければならない。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^[6]。しかし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もっているものもある。しかし本研究では、評価手法が確立していないため、初めから酸と塩基、酸化還元作用が及ぼす複雑な影響を検討するのではなく、塩基性質だけに注目した検討から始めるのが好ましいと考えられた。そのため、安定性は前述の金属酸化物よりは劣るものの、比較的安定なアルカリ土類金属の酸化物を用いる方が都合が良かった。融点や溶解度の問題から、 MgO はアルカリ土類金属酸化物の中でも高温高压水中で用いるのに適した触媒と考えられる。アルカリ土類金属酸化物の触媒は塩基触媒として様々な反応を促進する。 MgO が使用される有機反応の例を **Table 3** にいくつか紹介する。

しかし、実験結果の項でも述べる通り、 MgO は高温高压水中で用いると $\text{Mg}(\text{OH})_2$ へ触媒構造が変化する。そのため、実験では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いている。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積は、 25°C で $5.61 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^2$ であり^[7]、水には溶解しにくく、本研究でも取り扱いやすい触媒である。

Table 3 固体触媒 MgO が用いられる塩基触媒反応の例

反応名	反応温度[K]	活性最大時の 触媒焼成温度[K]	参考文献
Tishchenko 反応	353	1073	[8]
ニトロアルドール反応	313	1073	[9]
ニトロメタンの Michael 付加	273	-	[10]
共役ジエンのアミノ化	273	1273	[11]

1.2.4 触媒が劣化する原因

固体触媒は理論上は消費されないが、実際のところは、触媒は使用している間に様々な要因で性能が低下していく。触媒性能の劣化要因は主に、活性点の被毒、炭素質の析出、活性成分の変質(化学変化や相変化)や散逸、シンタリング、機械的または熱的破壊に分類される。触媒の劣化には、反応温度の調整、触媒の交換、触媒の再生などで対応するしかない。触媒を有効に使用できる期間を触媒の寿命と言うが、例えば触媒の交換や再生はプロセスの経済性にとってマイナスの要因になってしまうので、寿命が十分でなければ実用にはならない。

ここで、被毒とは触媒活性点に毒物質が吸着することにより反応が阻害されたり、活性点が不活性化したりする現象である。一般的に、吸着量は温度が高いほど小さい。高温条件で固体触媒を使用する場合は、低温で使用するよりも被毒の影響を受けにくい可能性がある。

1.3 高温高压水中の固体触媒反応

本節では、高温高压水中で固体触媒が使用されている例をいくつか紹介する。

1.3.1 高温高压水と固体触媒の相性

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、高温高压水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^[12]。そのため、高温高压水は固体触媒と非常に相性が良いと言われている。

1.3.2 ヘミセルロースバイオマス(キシロースまたはキシラン)からの乳酸合成^[13]

反応温度 160~240°C、圧力 2.4 MPa、O₂ 分圧 0~100 %、中性水溶液中の条件で、ZrO₂ を用い、バイオマスから乳酸合成を行った研究がある。キシロースからの収率は 42 %、キシランからの収率は 30 %であった。また、MgO と比較すると ZrO₂ の方が乳酸合成に適していると報告している。これは、ZrO₂ の酸・塩基対がキシロースのレトロアルドール縮合を促進するためだと考察している。Fig. 5 に、示された反応機構を紹介する。キシロースは、C-C 結合の開裂を経て、グリセルアルデヒドとグリコールアルデヒドに変換される。

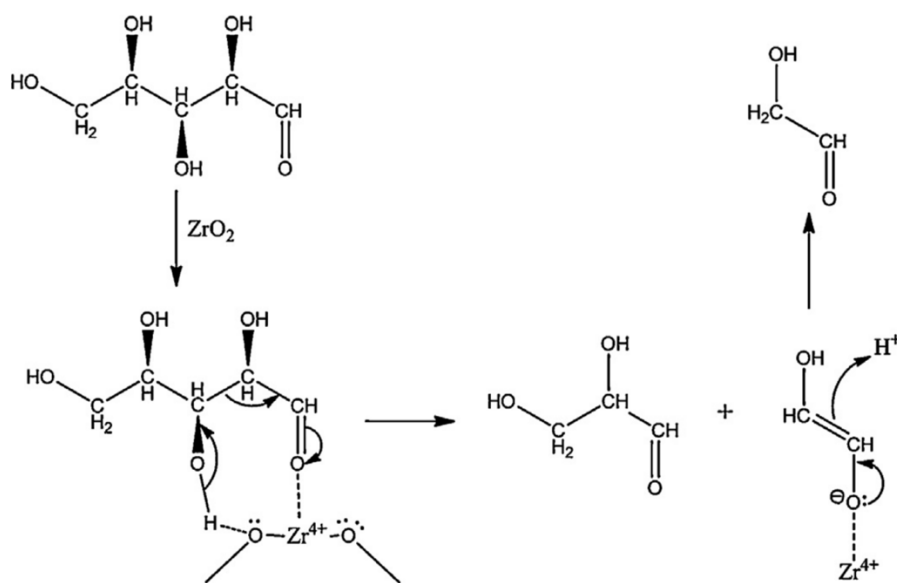


Fig. 5 ZrO_2 触媒を用いたキシロースのレトロアルドール縮合の反応機構^[13]

1.3.3 特異的な触媒反応機構を示した例^[14]

反応温度 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 、圧力 $23 \sim 31 \text{ MPa}$ の高温高压水中で、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いてアセトンとベンズアルデヒドのアルドール縮合を検討した研究がある。この触媒反応は、片方の基質が吸着しもう片方の基質は吸着せずバルク中から吸着分子に衝突して反応する Eley-Rideal 機構で説明できると示されている。これは、反応基質であるベンズアルデヒドと比較してアセトンと水が過剰に存在するため、触媒表面にベンズアルデヒドが吸着できず、Eley-Rideal 機構を示したと考察されている。Eley-Rideal 機構は表面反応ではほとんど例がなく、非常に珍しい反応機構である。この反応機構をとる反応としては、他に Cu 上での formate 合成が知られる^[15]。Fig. 6 に、Eley-Rideal 機構のイメージ図を示す。

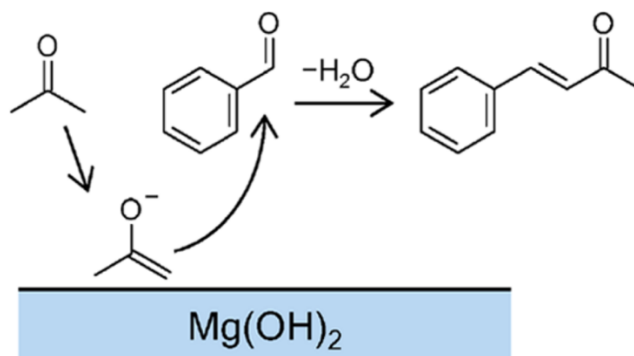


Fig. 6 Eley-Rideal 機構のイメージ^[16]

1.3.4 ステアリン酸の脱炭酸反応^[17]

トリグリセリドは、炭化水素鎖を壊すことなくカルボキシ基を効果的に分離することによって石油化学原料に変換することが可能である。ここで高温高压水を用いると無触媒でトリグリセリドを遊離脂肪酸とグリセロールに変換できる。しかし、遊離脂肪酸は亜臨界水中で安定してしまうため、トリグリセリドから原料の回収をするためには、遊離脂肪酸の脱炭酸反応が重要な反応となる。そこで、反応温度 400°C、圧力 25 MPa で Ce、Y、Zr の酸化物を用いてステアリン酸(トリグリセリドの構造の一部である)の分解反応を行った研究がある。回分式反応器による 30 分間の処理で、主生成物として二酸化炭素と C16 アルケンを得た。また、ZrO₂ を用いた反応では、脱カルボキシル化が促進され、長鎖ケトンが得られた。

1.3.5 アミドの加水分解反応^[18]

アミドの加水分解反応で得られる知見は、廃水処理やポリアミドからのモノマーリサイクル等の反応に役立つと考えられる。反応温度 240~360°C、圧力 10~41 MPa で、均一触媒と不均一触媒の両方の塩基触媒を用いた検討が行われた。ZrO₂ 表面上では、水やアミド分子同士の水素結合形成がバルク中に存在するアミド分子と比較して抑制された。そのため、アミドの加水分解がより促進された。Fig. 7 に、考察された触媒表面のイメージ図を示す。

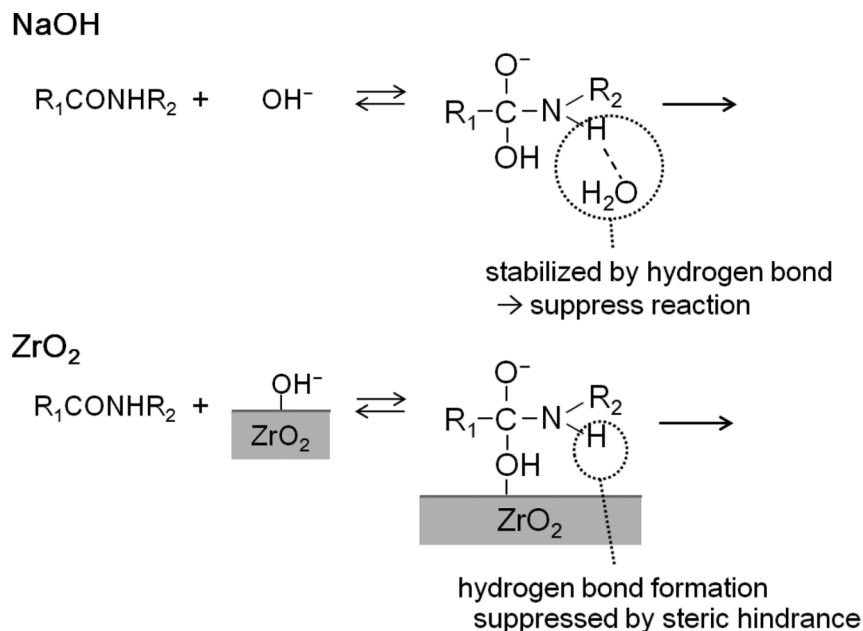


Fig. 7 NaOH と ZrO₂ での反応における水素結合効果の違いのイメージ図^[18]

1.4 固体触媒表面性質の既往の評価法

本節では、一般的に用いられている固体触媒の表面性質の評価法についていくつか紹介する。

1.4.1 指示薬法^[3]

指示薬法は、指示薬由来の溶液の色の变化の観察を通して、主に酸・塩基点の強度と量の情報が得られる方法である。酸触媒を例として説明する。酸強度とは、固体表面の酸点が塩基にプロトンを与えるまたは電子対を受容する能力を示す。指示薬として塩基を用いれば、その指示薬の塩基型を共役酸に変える能力が酸強度である。 pK_a の小さい指示薬を変色させる触媒ほど酸強度は大きいといえる。一方酸量は、固体の酸と反応する塩基の量で求める。強度と同じく指示薬を投入し、さらにアミンなどの塩基で滴定し色の变化するまでに要したアミンの量から、酸量が決定しうる。この方法では、ある強度以上の酸点がどの程度存在するかを定量することができる。指示薬の pK_a に対応させ、 H_0 が強度の指標として用いられる。例えば、ZnO の酸性質を測定したデータの例を **Table 4** に載せた。この表のように、 H_0 がある値以下の酸が何 mmol/g 存在するかを定量し、まとめることが可能である。ZnO は比較的酸強度の低い酸点が多い触媒である。

Table 4 ZnO の酸性質^[3]

Calcination [°C]	Number of acid[mmol/g]				
	$H_0 \leq 6.8$	$H_0 \leq 4.8$	$H_0 \leq 4.0$	$H_0 \leq 3.3$	$H_0 \leq 1.5$
200	0.37	0.29	0.005	0	
300	2.07	1.71	-	0.15	0
400	2.29	1.81	-	0.52	0.22

1.4.2 昇温脱離法

昇温脱離法(TPD 法)とは、固体の温度を連続的に上昇させ、脱離する吸着分子を計測することにより、物理・化学吸着の状態を知る測定の手法である^[19]。脱離ピークの温度は活性点強度、ピーク面積は活性点の量を示す。吸着質には、酸点の定量には NH_3 などの塩基分子が、塩基点の定量には CO_2 がよく用いられる。**Fig. 8** に TPD で得られる脱離ピークのイメージ図を示す。横軸は脱離温度、縦軸には検出強度を表している。**Fig. 9** には、活性点強度によってプローブ分子の脱離温度が異なることを示すイメージ図を示した。活性点と固体の間の化学吸着は、活性点の強度が強いほど強固であるため、脱離にはより高い温度を必要とする。

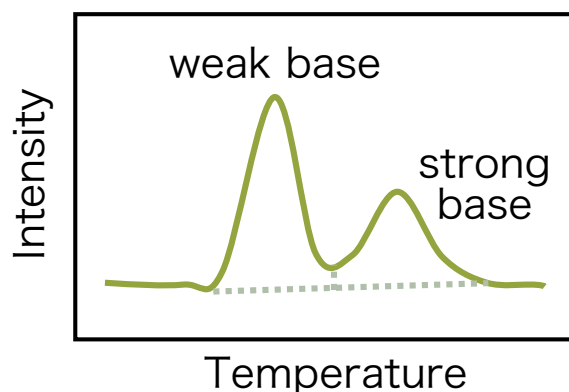


Fig. 8 TPD で得られる脱離ピークのイメージ

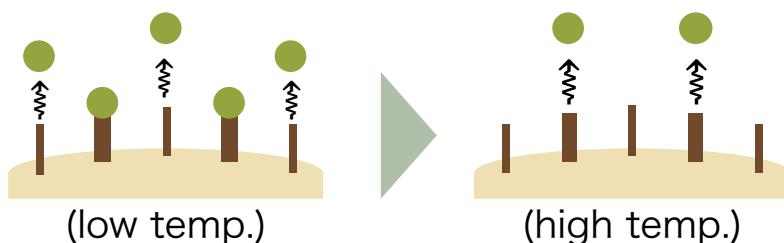


Fig. 9 活性点強度によってプローブ分子の脱離温度が異なることを示す図

1.4.3 振動スペクトルを観測する方法^[20]

振動スペクトルを観測するIR、Raman分光法は化学結合に関する情報を与えるため、吸着種や固体表面の活性点の観察に有用である。これには、プローブ分子を用いる方法がある。配位不飽和サイト、格子欠陥サイト、担体に分散担持された金属微粒子の表面などは、直接観察できないため、プローブ分子を吸着させその分子を観測することでサイトに関する情報を間接的に得ることが可能である。プローブ分子に何を選択するかによって、得られる情報は異なる。例えば、触媒酸点の種類に関する情報を得たい場合は塩基性分子である NH_3 やピリジンを用いることが多い。塩基点の検討では、酸性分子である CO_2 を選択すればよい。

例えば、Brønsted 酸と Lewis 酸を区別したい場合、触媒にピリジンを吸着させ、吸着状態のピリジンの赤外吸収スペクトルを観測すればよい(ピリジン IR 法)。Brønsted 酸点があるならピリジニウムイオン、Lewis 酸点があるなら配位結合したピリジン、水素結合しているならその吸収が現れる^[3]。Fig. 10 に、酸種によって異なるピリジンの吸着様のイメージ図を示した。

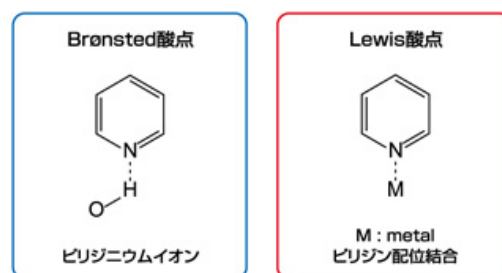


Fig. 10 固体表面の酸点に吸着したピリジン^[20]

1.4.4 酸の添加による塩基量の定量

触媒の被毒は工業的にはデメリットだが、被毒を利用して固体触媒表面の塩基点を見積もった研究例がある^[21]。この研究は、ヒドロキシアパタイトを触媒とし、ベンゾフェノンをトリメチルシリルニトリルと反応させ、シアノシリル化する反応について取り上げている。被毒物質の酸としてトリクロロ酢酸を用いると、ベンゾフェノンの転化率はトリクロロ酢酸の添加量によってほぼ線形的に減少した。ベンゾフェノン転化率のトリクロロ酢酸添加量依存性のグラフを Fig. 11 に示した。この図から、x 軸との交点を読み取り、使用したヒドロキシアパタイトの重量で割ると、0.15 mmol/g となる。この数値は触媒表面の塩基点の量を示していると考察されている。

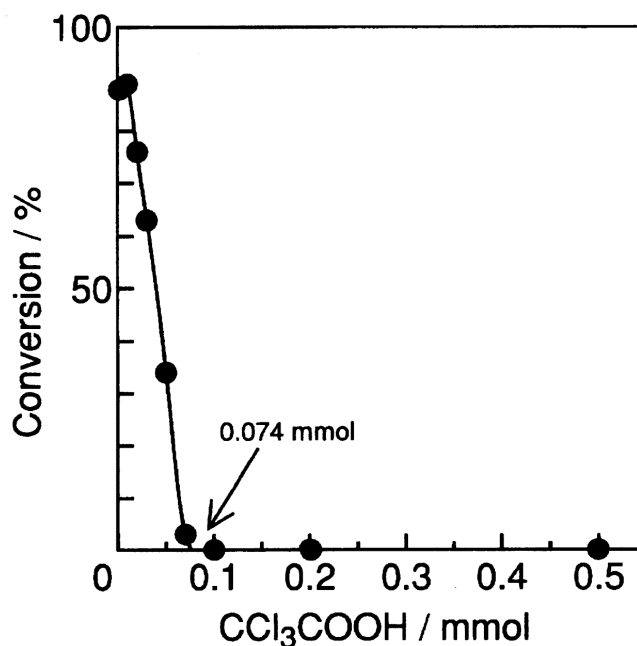


Fig. 11 ベンゾフェノン転化率のトリクロロ酢酸添加量依存性^[21]

1.4.5 アセトニルアセトン環化反応を用いた酸・塩基性質の評価

触媒の酸作用と塩基作用で生成物の異なる反応がある。アセトニルアセトンの環化反応である。酸による生成物は 2,5-ジメチルフランであり、塩基による生成物は 3-メチル-2-シクロペンテノンである。反応式を Fig. 12 に示した。どちらの化合物が生成するか、また生成物の割合から固体触媒酸・塩基性質を検討した研究がある^[22]。この研究では、4 種類のゼオライトについて検討している。生成物の選択率は、固体触媒の酸・塩基性質を反映する。過剰のアルカリイオンを含有する高シリカ ZSM-5 は塩基触媒反応用の触媒として機能し得ることが明らかになっている。

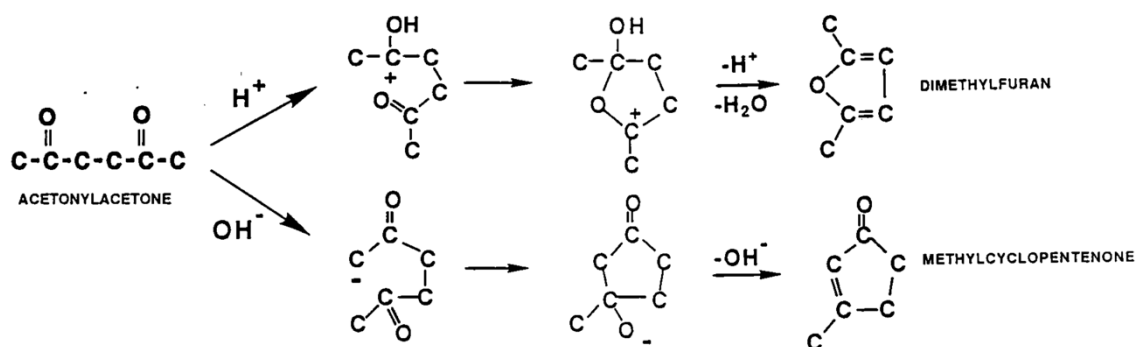


Fig. 12 アセトニルアセトン環化反応の反応式^[22]

1.4.6 循環型吸着実験装置を用いた検討(高温高压水中)

高温高压水中で固体触媒の表面性質(酸点の量、それぞれの酸種の量)を定量する手法を提案し、その手法を用いて高温高压水中の固体触媒の表面性質の定量を行った研究がある^[23]。検討に使用された装置は Fig. 13 に示した。閉鎖系内で循環する塩基水溶液の濃度を UV 検出器で測定し、吸着による塩基性分子の濃度変化から固体触媒の酸量を定量するものである。固体酸触媒には NbO_x/TiO_2 を、塩基性分子にはピリジンとルチジンが用いられている。ブレンステッド酸にのみに吸着するルチジンと、ブレンステッド酸とルイス酸の両酸種に吸着するピリジンを用いることで、酸の種類を検討可能である。Fig. 14 に、ピリジンとルチジンの吸着量をまとめた図を示した。吸着量にはほとんど差がなく、高温高压水中の NbO_x/TiO_2 の活性点はほとんど全てがブレンステッド酸として機能していることが明らかとなった。

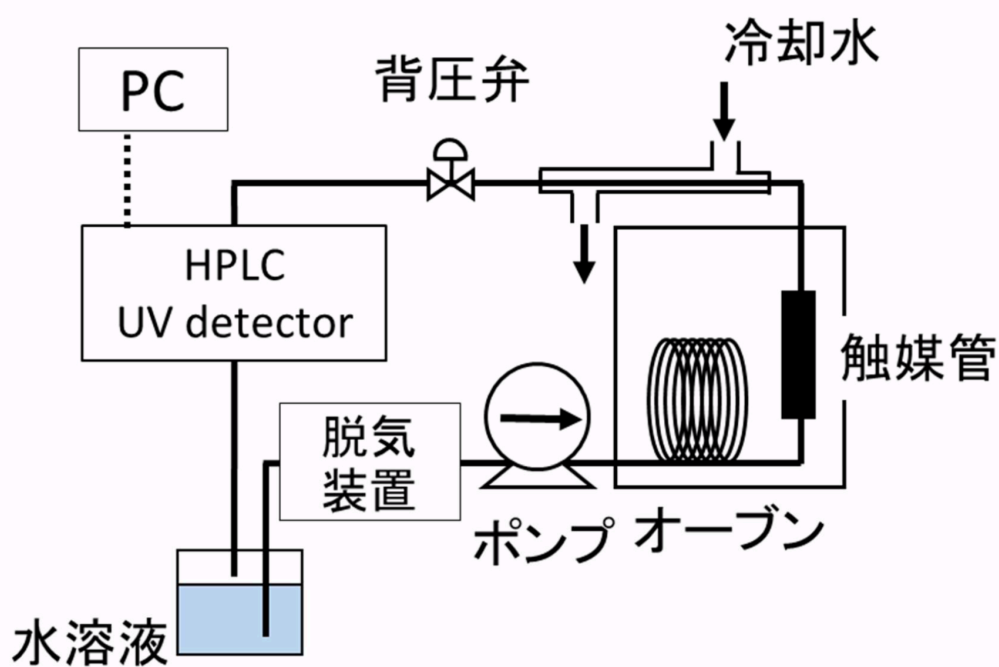


Fig. 13 循環型吸着実験装置の概略図^[23]

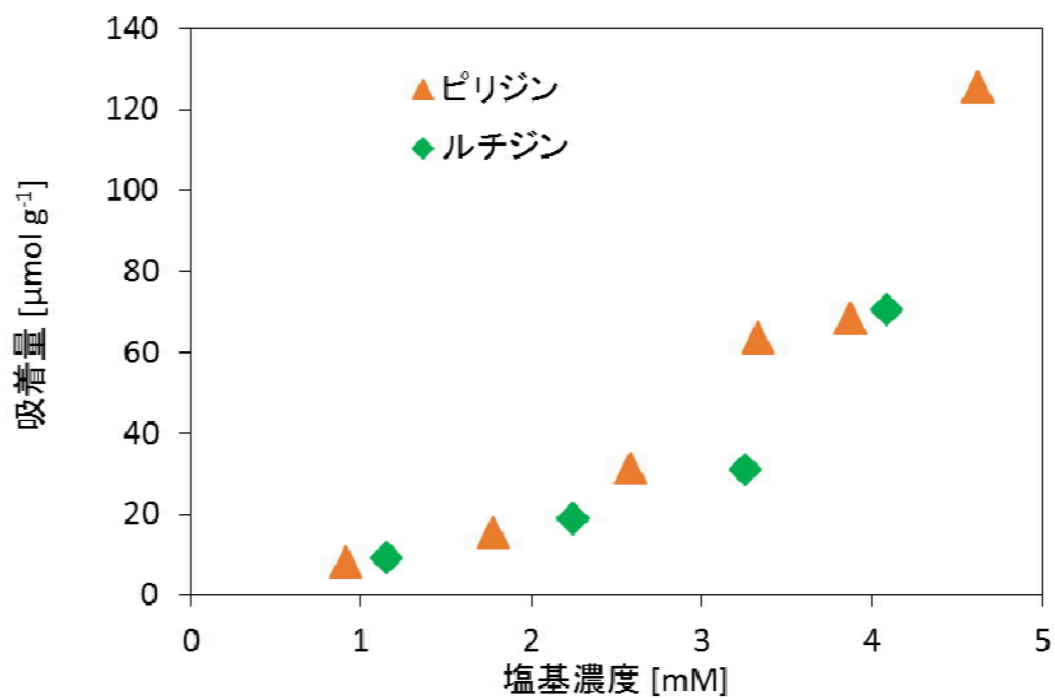


Fig. 14 ピリジンとルチジンの吸着量の濃度依存性^[23]
(触媒: $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$, 温度: 250°C , 圧力: 25 MPa)

1.4.7 モデル反応を用いた固体触媒酸点の種類の検討(高温高圧水中)

酸の種類によって反応生成物の選択性が変化する反応を用いた、酸の種類の検討がある^[24]。この報告では、グリセロールの脱水反応を取り上げている。ブレンステッド酸の作用で 3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド、ルイス酸の作用でヒドロキシアセトンが生成する。**Fig. 15** に、水密度の変化によるグリセリンの反応速度係数の変化を示した。固体酸触媒として TiO_2 と WO_3/TiO_2 を用いた実験では、水密度の増大により TiO_2 はブレンステッド酸の割合が多くなったが、 WO_3/TiO_2 では水密度の影響をあまり受けなかった。 TiO_2 では水の密度の増大に伴い、固体触媒の活性点上で吸着解離する水分子が増えることにより、密度の高い条件では活性点がルイス酸からブレンステッド酸に変化したと考えられている。

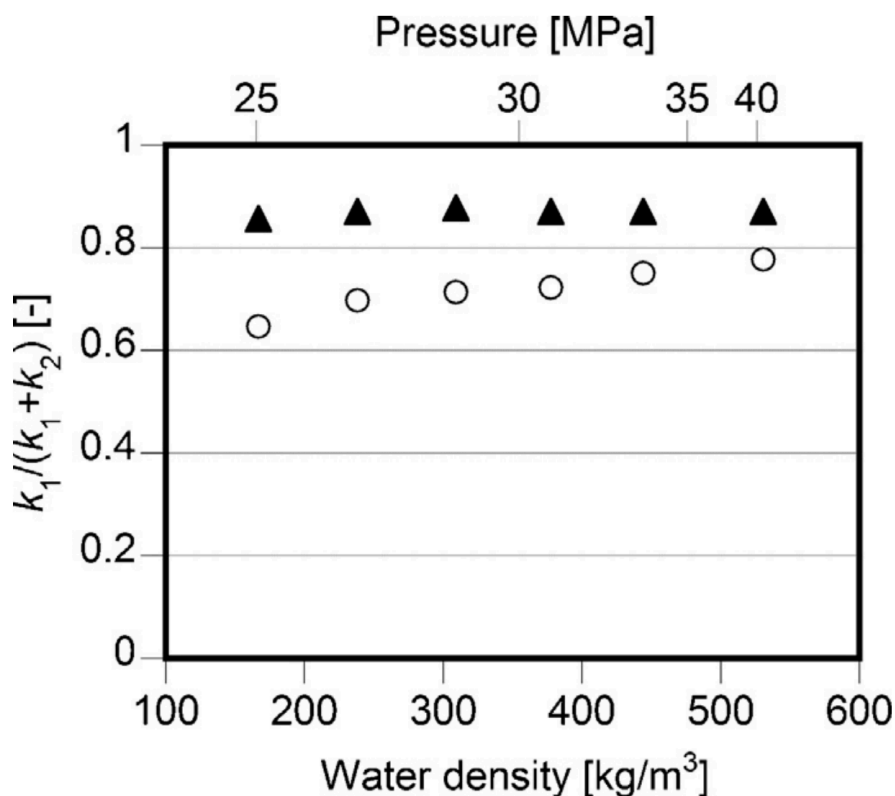


Fig. 15 400°Cにおけるグリセロール脱水反応の選択性への水密度の影響^[24]
(○: TiO_2 , ▲: WO_3/TiO_2)

1.5 研究目的

有機反応に重要な役割をもつ固体酸・塩基触媒表面性質は、酸・塩基点の量、種類、強度といった要素によって構成されている。既に気相中や真空中、有機溶媒中においては量、種類、強度の分析方法が存在し、有機反応に用いる触媒の選定や改良等に用いられている。しかし、既存の分析方法は溶媒の影響を考慮することができない問題がある。高温高压水中でも固体触媒は有用性を発揮するが、高温高压水が表面性質を変化させるとの報告も複数あり、気相中の検討等で知られる一般的な性質を固体触媒が高温高压水中でも同様に示すとは限らないことが明らかになっている。そのため、反応条件下でしか現れない酸・塩基性質の調査は、固体触媒を用いた有機反応を行う上で非常に重要である。さらに、定量性の高い評価方法や、まだ報告例の無い酸・塩基点の強度に関する検討も必要である。

本研究では、有機合成分野で有用な固体触媒がもつ塩基性に注目し、高温高压水中での固体塩基性質の新規評価手法の開発を目的とした。触媒表面性質を調査する手法には吸着現象を利用するものが多いため、本研究でも吸着現象を利用した手法を用いることとした。固体塩基触媒表面には、塩基として作用する塩基点が多数存在し、その周囲に酸が存在すると、酸が触媒の塩基点に吸着する被毒現象が起きる。本研究では酸を添加し、その酸が吸着する量と塩基点の量には相関があることを用いて塩基性質特に量と強度の定量評価手法の開発を試みた。塩基で触媒される有機反応の速度を用いて被毒状態を観察する評価手法を用いた検討について報告する。

1.6 本論文の構成

本論文は全部で7つの章から構成される。

第1章…研究背景、関連する既往の研究、研究目的について記述した。

第2章…実験方法や分析装置について詳細に説明する。

第3章…本研究で用いた触媒の基本的な性質を分析した結果を報告する。

第4章…ベンズアミド加水分解を用いた検討について報告する。しかし、この章の実験内容は5章に繋がる検討の予備実験的立場である。

第5章…アセトニルアセトンの環化反応を用いた検討について報告する。本研究における一番重要な部分である。

第6章…自作したパルス注入型吸着実験装置を用いた吸着現象の検討について報告する。現時点では適切な解析方法が無いため、定性的な報告のみ行う。

第7章…本研究のまとめや今後の展望について記載する。

第2章 実験方法

2.1 反応系の紹介

本研究では、酸の添加によって触媒作用を弱めたときに、触媒反応の反応速度の低下を被毒の程度と結びつける実験方法を計画している。そのため、何らかの有機反応を対象として選択する必要がある。

当初はベンズアミドの加水分解を対象としていたが、被毒物質となり得る安息香酸を生成することから、より正確な触媒表面評価を行うために、後半は対象をアセトニルアセトン環化とした実験に切り替えている。そのため、本研究では2つの反応系についてそれぞれ得られた知見を記述する。**Fig. 16** にベンズアミド加水分解の反応式を示した。ベンズアミドが加水分解し、安息香酸とアンモニアを生成する反応である。加水分解反応は、水中での典型的な反応として知られる。一般的に加水分解反応は酸と塩基両方とも触媒として作用できる。しかし塩基触媒の方が酸よりも速く反応が進行することが知られている^[25]。**Fig. 17** にはアセトニルアセトン環化反応の反応式・反応機構を示した。アセトニルアセトンは酸触媒反応と塩基触媒反応を起こすが、それぞれの生成物が異なる反応であるため、触媒の酸性や塩基性を検討する目的で使用されることがある^[22]。

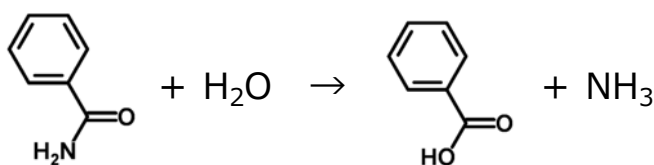


Fig. 16 ベンズアミド加水分解反応

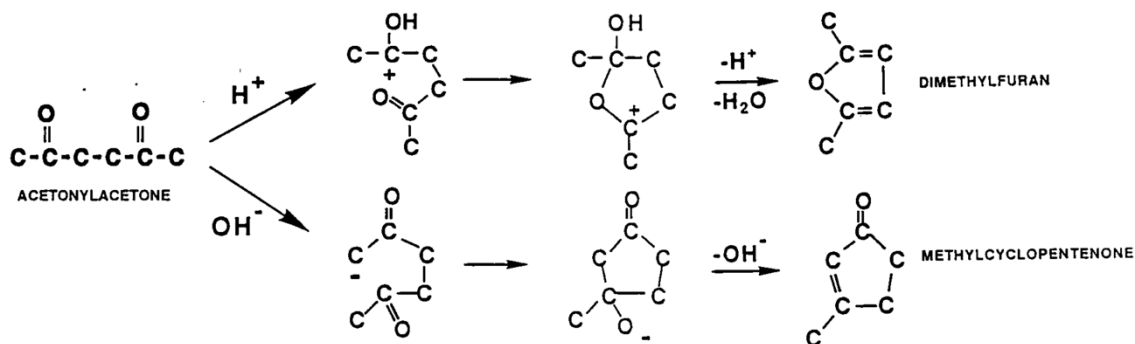


Fig. 17 アセトニルアセトン環化反応^[22]

2.2 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 5** に、分析用に使用した試薬は **Table 6** に示した。触媒調製に用いた試薬を **Table 7** に示した。なお、試薬を水に溶解させ水溶液として用いる際は、蒸留装置アクエリアス(RFD240HA ADVANTEC 製)にて精製した蒸留水を用いた。

Table 5 有機反応に用いた試薬

試薬名	純度[%]	製造元
ベンズアミド	96.0	関東化学
酢酸	99.7	和光純薬工業
安息香酸	99.5	和光純薬工業
プロピオン酸	99.3	関東化学
アセトニルアセトン	97.0	富士フィルム和光純薬
2,5-ジメチルフラン	97.0	富士フィルム和光純薬
3-メチル-2-シクロペンテノン	98.0	東京化成工業

Table 6 分析(HPLC,ICP)に用いた試薬

試薬名	純度[%]	製造元
アセトニトリル	99.9	シグマアルドリッチ
リン酸	85.0	関東化学
リン酸二水素カリウム	99.5	関東化学
リン酸水素二ナトリウム(無水)	99.0	和光純薬工業
硝酸マグネシウム六水和物	99.0	和光純薬工業

Table 7 触媒調製に用いた試薬

試薬名	純度[%]	製造元
水酸化マグネシウム	95.0	和光純薬工業

2.3 固体触媒調製法

本研究で使用した触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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をアルミナるつぼに入れ、マッフル炉で 600°C または 800°C (断りがなければ 600°C 焼成の触媒を使用している) で 2 h 焼成する。昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。焼成後の段階で、水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は酸化マグネシウム MgO となる。
- (2) 焼成後の粉体は、乳鉢を用いて粒径をさらに小さく均一に整える。
- (3) 加圧錠剤成型機を用い、粉体触媒を 10 分間 64 MPa 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。
- (4) 再びマッフル炉で焼成する。昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。
- (5) 触媒を粉碎し、顆粒状にする。ふるいを用いて $300\sim 500\ \mu\text{m}$ に分級する。
- (6) 使用前に触媒を高温高圧水で前処理する場合には、後述の固定床式流通反応器を用いて所定の条件で処理する。この時点で再び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となる。

2.4 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。

2.4.1 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. 18** に示すような、SUS316 製(外径 1/2 inch, 肉厚 1.65 mm, 管長 10 cm)チューブを用いた。触媒および反応基質水溶液を、反応温度で所定圧力になるように封入し、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に、回分式反応器を投入する。(Fig. 19)
- (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) OmniporeTM Membrane Filters $0.2\ \mu\text{m}$ を用いて固体触媒と反応液を分離する。

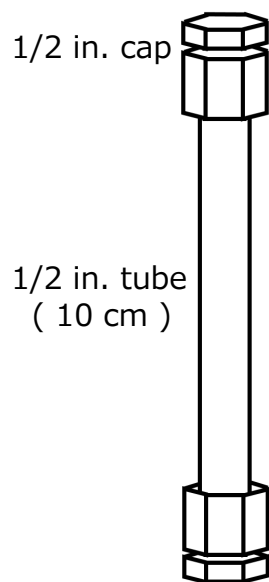


Fig. 18 回分式反応器概略図

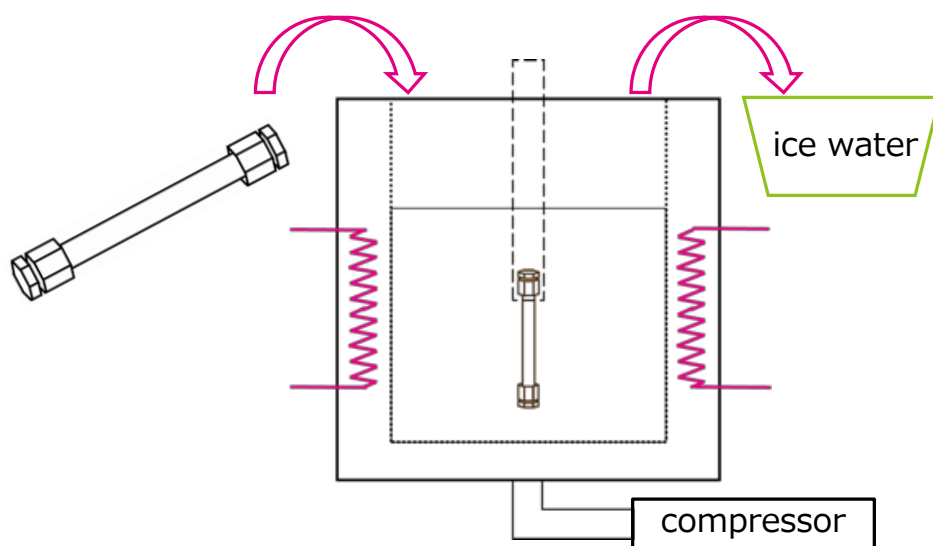


Fig. 19 回分式反応器の加熱・冷却のイメージ図

2.4.2 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、また変化させやすい。この装置では、酸無添加の条件から酸の供給濃度を徐々に上げていき、被毒の程度を定量していく実験に用いた。装置の構成を **Table 8** に示した。概略図は **Fig. 20** に示した。また、供給する水および水溶液は、溶存酸素が反応に与える影響を排除するため、窒素ガスで 30 分ほど脱気操作を行った後に使用した。反応基質水溶液は、予め加熱され高温となっている水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、反応部(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。サンプリングのタイミングを分かりやすく表現するものとして **Fig. 21** を載せた。

- (1) 水、反応基質水溶液、酸水溶液を用意し、所定場所に設置する。
- (2) 窒素ガスを用いて 30 分程度脱気操作を行う。終了後、窒素でビン内を加圧したまま保持する。
- (3) 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 1/4 inch チューブ(肉厚 1.24 mm)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(今回は 3 cm, 13 cm)。なお、充填した触媒が反応管外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, 孔径 10 μm)を取り付けている。
- (4) ポンプでの送液を開始する。
- (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い、反応器出口から液体をサンプリングする(反応物の検量線作成に用いる)。
- (7) 冷却水を流す。
- (8) ヒーター、オープンを稼働させ、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。
- (10) 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 時間待機する。(触媒が反応中に変化するのを防ぐため。)
- (11) 反応後の液体を 1 条件につき 3 回サンプリングする。3 回のサンプリングの間隔は流量によって異なるが、5 min や 2.5 min と決まっている。これら 3 サンプルの濃度がほぼ変わらないとき、平衡であるとみなす。
- (12) 水と酸水溶液を供給しているポンプの流量を変更し、供給酸濃度を変更する。
- (13) 再び温度を調節し直し、安定化を待つ。
- (14) 安定化から 40 min 以上の待ち時間を挟んだ後にサンプリングを行う。(反応管内の置換に十分な時間待機する。)

- (15) 繰り返し作業する(10～14)。
- (16) 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 60℃以下に冷えるまで待機する。
- (17) 反応器出口から液体をサンプル瓶に採取し、反応物の濃度が(6)の濃度と同濃度であることを確認する。
- (18) 背圧弁の圧力を 0 MPa 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 8 実験装置の構成(流通式反応器)

装置名	使用箇所	商品名	製造元
高压ポンプ	水, 反応基質, 酸送液用	PU-980	日本分光
背圧弁	—	SCF-Bpg	日本分光
ヒーター	予熱部	SH-OMT	日陶科学
	予熱部	ARF-50KC	アサヒ理化製作所
	予熱部	IM-2-200	坂口電熱
	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, 混合後, オープン内	T-35 型シース熱電対	坂口電熱

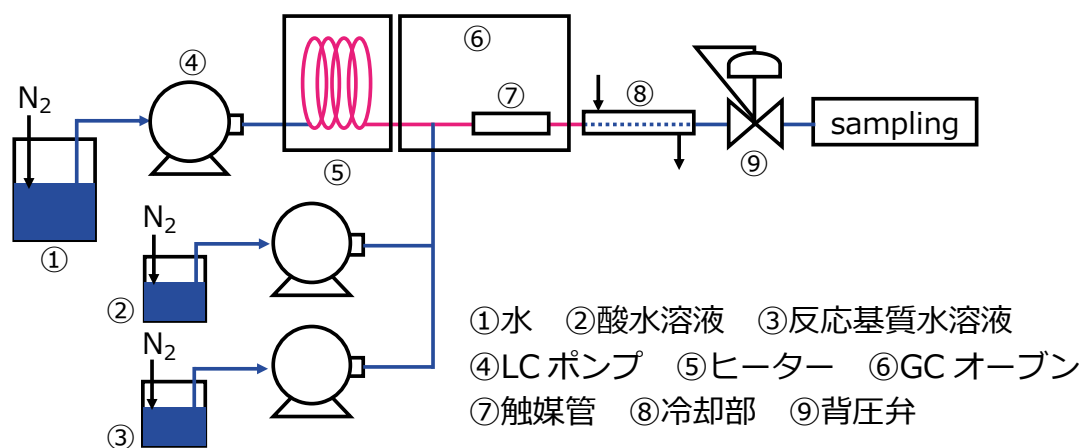


Fig. 20 固定床流通式反応装置の概略

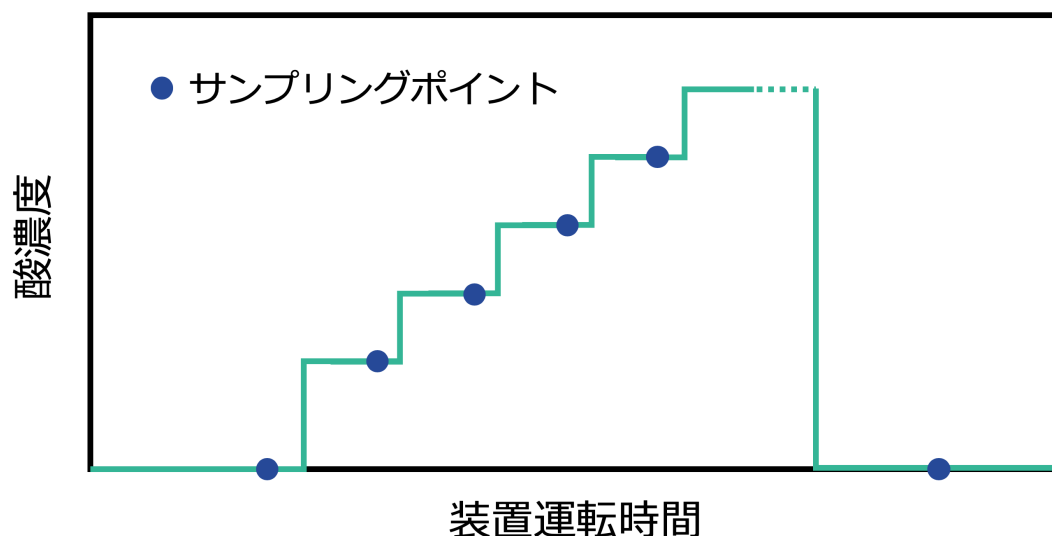


Fig. 21 サンプルングのタイミングのイメージ

2.4.3 パルス注入式吸着実験装置の概略と実験手順

液体クロマトグラフィーは、カラムと溶質との間の相互作用が強いかわかりやすいかを用いて保持時間をずらすことが可能である。カラムとの相互作用が強いと保持時間は長くなり、カラムとの相互作用が弱いと保持時間は短くなる。これを、触媒表面性質の分析にも使用できないかと考えた。つまり液体クロマトグラフィーのように基質溶液をパルスで注入し注入から流出までの時間を計測すれば、固体触媒と反応物・酸との間の相互作用の強さが分かるのではないかと考えた。例えば、固体触媒 A よりも、固体触媒 B と酸との相互作用が強いことが分かった場合、固体触媒 B の方がより強い塩基点を持っている可能性がある。また、検出されたピーク形状からも、触媒-吸着質間の相互作用がどのようなものだったか等の情報が得られる可能性がある。例えばピークがブロード化した場合、液体クロマトグラフィーの知識^[26]ではカラムに溶質が強く吸着していることを意味するが、これを触媒と酸に置き換えれば、触媒に酸が強く吸着していることを示すと考えられる。このように、固体触媒と酸の間の相互作用を検討できる可能性がある。用いた装置の構成を **Table 9** にまとめた。また、実験装置の概略図を **Fig. 22** に示した。しかし結論を言うと本研究内では、定量的な解析方法が見つからない等の問題から、試験的に実施した結果しか得られず、詳細な検討まで行えなかった。

- (1) 装置内に触媒管を取り付ける。(管の仕様は固定床流通式反応器と同様である。)
- (2) 脱気装置とポンプの電源を入れ、予め窒素ガスで脱気した蒸留水の送液を開始する。
- (3) UV 検出器の電源を入れる(光源の安定まで 1 時間以上の時間がかかる)。
- (4) 背圧弁を操作し圧力を上昇させる。

- (5) リークチェックを行う。
- (6) 冷却水を流す。
- (7) オーブンの電源を入れ、所定の温度を設定し、温度の安定化を待つ。
- (8) 温度安定後、UV 検出器のベースラインも安定になるまで待機する。温度の変動中はベースラインが安定しないことがある。
- (9) シリンジに所定量の酸水溶液を採取し、インジェクターを通して装置内に注入する。
- (10) ピークが検出された後、再びベースラインの安定化を待つ。
- (11) 繰り返し作業する(9～10)。
- (12) データ採取が終了した後、オーブンの温度を下げ、反応装置内の温度が 100℃以下になるまで待機する。
- (13) 背圧弁の圧力を 0 MPa まで下げ、全ての装置の電源を切り、冷却水を止め、実験を終了する。

データは、横軸に経過時間、縦軸に検出強度の形で PC レコーダーに常時記録されている。ピーク解析の際は、グラフ処理ソフト Igor Pro (WaveMetrics 社)を用いて解析を行った。ベースラインは Linear で、ピークは ExModGauss でフィッティングし、ピーク面積とピーク検出時間を解析結果として得られる。

Table 9 装置の構成(パルス注入式吸着実験装置)

装置名	商品名	製造元
高圧ポンプ	PU-4180	日本分光
背圧弁	高圧用背圧弁	TESCOM
オーブン	GC-8A	島津製作所
脱気装置	DGU-12A	島津製作所
インジェクター	7725i	RHEODYNE
レコーダー	Rec-PRO	ランタイムインスツルメンツ
熱電対	T-35 型シース熱電対	坂口電熱
圧力計	KH15-M24	長野計器

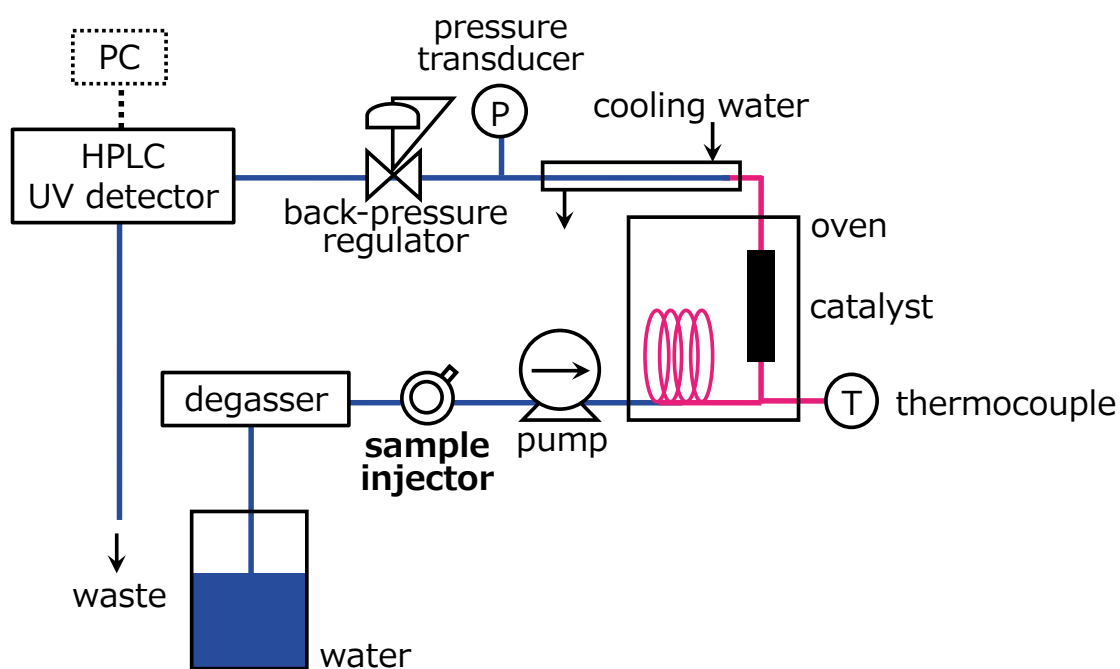


Fig. 22 パルス注入式吸着実験装置の概略図

2.5 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。

2.5.1 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)

ベンズアミド加水分解実験においては主に HPLC を用いて反応物・生成物の分析を行った。使用機器を **Table 10** に、使用カラムやその他条件を **Table 11** に示した。

Table 10 HPLC 用機器

装置名	商品名	製造元
制御プログラム	CLASS-VP	島津製作所
システムコントローラー	SCL-10A VP	
ポンプ	LC-10AD VP	
脱気装置	DGU-12A	
UV 検出器	SPD-10A VP	
オートサンプラー	SIL-10AD VP	
カラムオーブン	CTO-10A VP	

Table 11 その他 HPLC 分析条件

設定項目	使用条件
カラム	Finepak SIL C18S (Jasco 製), 内径 4.6 mm, 長さ 150 mm 2 本接続して使用
移動相	pH2.6 リン酸バッファー (6.8 g KH ₂ PO ₄ + 0.592 mL 85% H ₃ PO ₄) / 1 L water と アセトニトリル 250 mL を混合して調製
UV 検出波長	225 nm
オープン温度	40.0°C
流量	0.9 mL/min
注入量	5 μ L
保持時間	ベンズアミド 9.3 min 安息香酸 17.3 min
分析時間	25 min

2.5.2 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)

アセトニルアセトン加水分解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蒸留水を用いた。実験で添加した酸は、濃度が非常に低いためか、検出されなかった。使用機器を **Table 12** に、使用カラムやその他条件を **Table 13** に示した。

Table 12 GC 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 13 GC 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, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm GL Science 製
キャリアガス	He 75 kPa
セプタムパージ流量	20 mL/min
スプリット流量	80 mL/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	200°C
検出器温度	200°C
検出器感度	1
カラム温度	80°C
注入量	1.0 μL
保持時間	アセトニルアセトン 11.7~12.3 min 2,5-ジメチルフラン 15.3 min 3-メチル-2-シクロペンテノン 13.9~15.3 min
分析時間	20 min

2.5.3 X 線回折法(XRD)

調製した触媒構造の同定、使用前後における触媒構造の変化を確認する目的で XRD を用いた。なお、XRD は東京大学物性研究所 X 線測定室の所有する装置 SmartLab(リガク製)を用いている。実験後の触媒は、乳鉢で粉碎し粉末状にしてから測定を行った。

Table 14 に主な測定条件を示した。

Table 14 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	30 mA

2.5.4 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析(ICP-OES)

高温高压水中における触媒成分の浸出量を確認するために ICP-OES を用いた。なお、ICP-OES は東京大学物性研究所化学分析室の所有する装置 JY138KH ULTRACE (HORIBA 製)を用いている。Table 15 に主な条件を記載した。

Table 15 主な ICP-OES 測定条件

設定項目	使用条件
ガス	Ar
スペクトル線	279.553 nm (Mg)

2.5.5 窒素吸着法

反応に用いる前後の触媒の表面積を計測するために窒素吸着法を用いた。使用機器としては、東京大学大学院新領域創成科学研究科大友研究室が所有する NOVA 2200e (Quantachrome INSTRUMENTS 製)を用いた。測定する触媒は 120°Cで6時間真空乾燥させたのちに分析した。Mg(OH)₂は高温で乾燥させると MgO に変化する可能性があったため、比較的低温で乾燥させた。

2.5.6 昇温脱離法(CO₂-TPD)

TPD は、使用した固体触媒表面の塩基点を定量するために使用した。使用機器には、日本ベル製の触媒分析装置を用いた。固体触媒に CO₂ 分子を吸着させ、温度を上げながら CO₂ の脱離量を測定し、その脱離量から塩基点の量を定量する手法である。前処理の温度を設定することにより、物理吸着の影響を除外することや、その温度以上で吸着している CO₂量を測定することができ、活性点の強度を測定することも可能である。

2.6 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水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。

$$X = \frac{[R]_0 - [R]}{[R]_0} \quad \dots (2.1)$$

([R]: ベンズアミドまたはアセトニルアセトン濃度[mol/L], 添字は初期状態を示す)

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水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。

$$Y = \frac{[P]}{[R]_0} \quad \dots (2.2)$$

([P]: MCP など生成物濃度)

W/F

触媒を使用する実験の場合、反応管内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た値である 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。

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

第3章 触媒のキャラクタリゼーション

条件によっては、使用中に触媒が劣化の影響などで変化する可能性がある。そのため、固体触媒反応を取り扱う本研究においては、用いた触媒のキャラクタリゼーションを行うことが重要である。本章では、XRD、ICP-OES、BET 法などを用いて確認された触媒性質について、結果を詳細に示す。

3.1 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を明確にする必要がある。本研究で使用した固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ について、XRD 測定により、触媒の高温高压水中での構造変化を確認した。**Fig. 23** に調製後の触媒と実験後の触媒の測定結果を示す。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2章で記述した触媒調製方法の通り作成した触媒を、高温高压水中で処理する前に分析したものである。実験後1の触媒とは、調製した触媒を回分式反応器を用いて 300°C 、 25 MPa の高温高压水で20分間処理したものである。実験後2の触媒は、実際に流通式反応器を用い、 300°C 、 25 MPa 、安息香酸添加あり、 $W/F = 6.23 \times 10^4\text{ kg s/m}^3$ の条件でベンズアミドの加水分解に約250分間使用したものである。この図より、 MgO は、高温高压水中では短時間で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に構造変化し、その後 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ から変化しないことが分かる。以上より、高温高压水で処理する前は MgO であったが、反応中は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として作用していると考えられる。よって、本研究で使用される触媒は全て $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であるとして検討を行うこととした。

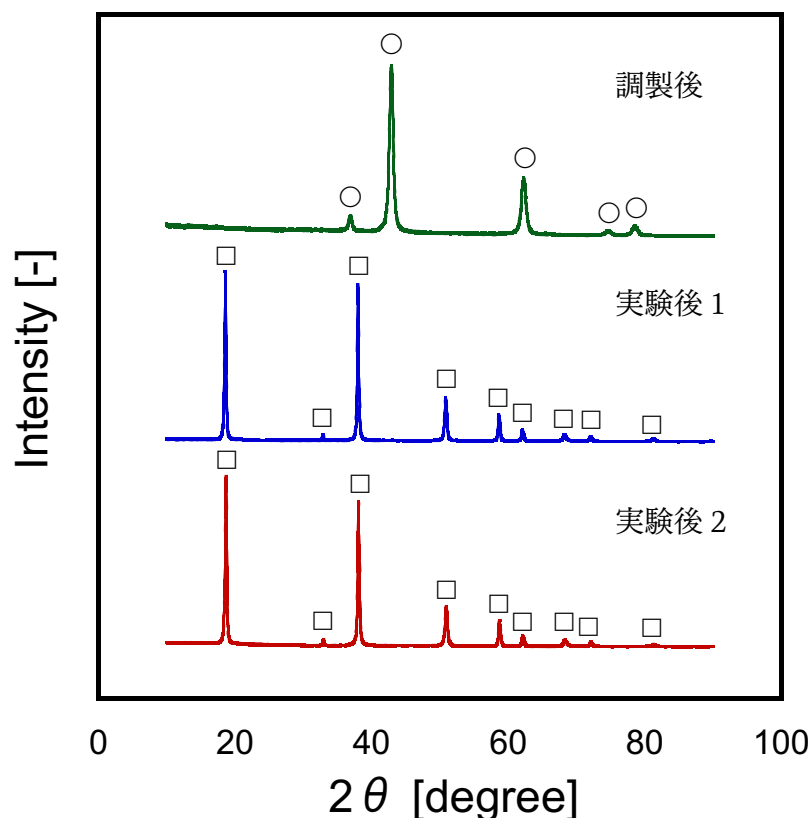


Fig. 23 調製した触媒 MgO および使用後の触媒の XRD 測定結果
○:MgO(Periclase), □:Mg(OH)₂(Brucite)

3.2 ICP-OES による溶出金属成分の定量

水酸化マグネシウムの水中への溶解度は 0.009 g/L (20°C)^[27]と、全く水に溶解しないわけではない。固体触媒の金属成分が水中に溶出する可能性がある。触媒の溶出は、触媒性能の劣化に関わるため、その溶出程度を分析し、実験結果への影響を簡易的に評価した。Fig. 24 に、 300°C 、 25 MPa 、 $4.24 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$ の条件で、ベンズアミドの加水分解に使用した触媒の分析結果を示す。図の横軸は装置の運転時間＝条件が安定化しからの経過時間、縦軸は溶出 Mg^{2+} の濃度である。 $3.67 \sim 4.65 \text{ ppm}$ の濃度範囲で溶出している。これらの値から求めた平均溶出濃度は 4.26 ppm であり、実験時間が約6時間だとすると、実験終了までに消失する触媒は 3.3 mol\% に留まることが分かった。Fig. 25 には、Fig. 24 の縦軸で示した溶出濃度を、残存触媒重量に換算したものである。この図からも分かる通り、 Mg^{2+} イオンの溶出程度は少量である。そのため、活性金属の溶出が実験結果に与える影響を無視して実験結果の解析を行った。また、酸添加時の溶出濃度は最高でも 3.49 ppm であった。実験初期が最も溶出程度が大きいのだと思われる。

そのため、消失する 3.3 mol%という数値は大きく見積もられているものであり、実際はこれよりも消失量は少ないと考えられる。

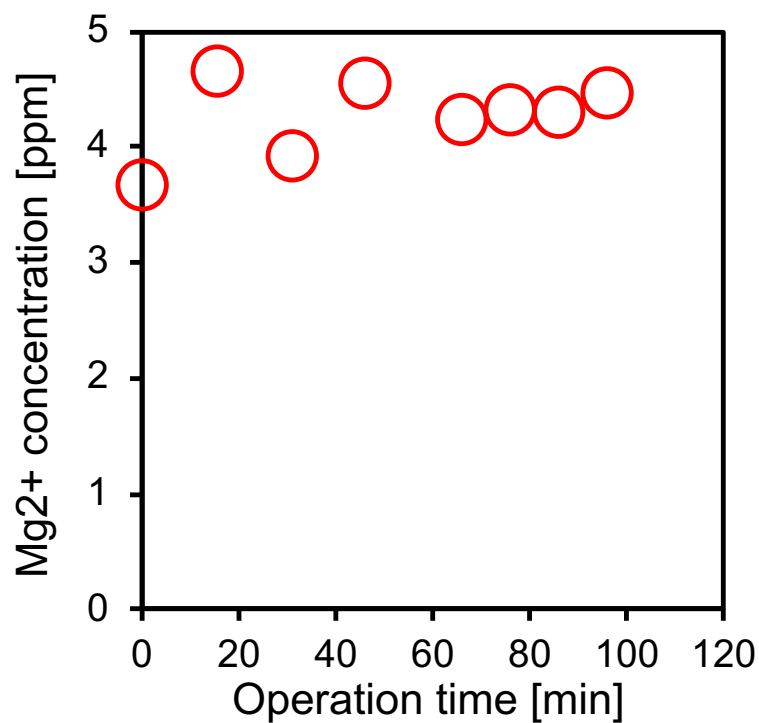


Fig. 24 各運転時間における Mg²⁺ イオンの溶出濃度

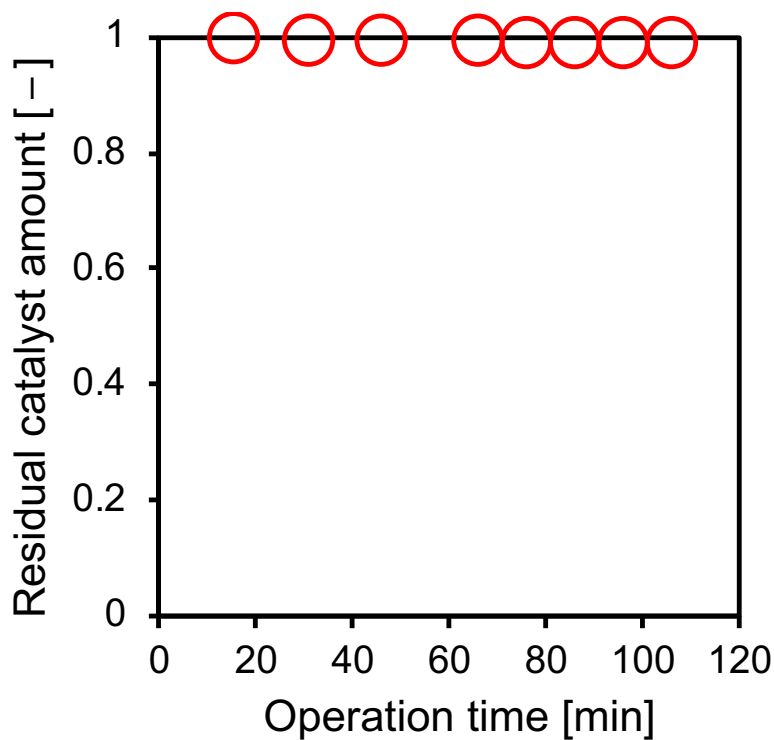


Fig. 25 運転時間における残存触媒量の割合

3.3 比表面積計による表面分析結果

①ベンズアミド加水分解と②アセトニルアセトン環化の2つの反応系について、それぞれ反応前後の比表面積を測定した。

① ベンズアミド加水分解反応

Fig. 26 に、ベンズアミド加水分解実験で用いた MgO (図中の Before) と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の比表面積の変化を示した。横軸は実験時間を、縦軸は測定結果の比表面積を示している。1 hEx と 3 hEx は高温高压水中(300°C , 25 MPa)でそれぞれ 1 時間、3 時間処理した触媒の比表面積であり、AfterEx は酢酸を一緒に流した実験後、99Ex は酢酸を一緒に流した実験後にパルス式反応装置での実験などで再利用し何時間も高温高压水にさらされた触媒のデータである。高温高压水で処理することで、使用前の MgO では $75.49 \text{ m}^2/\text{g}$ あった比表面積が、1 時間で $19.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、3 時間で $14.7 \text{ m}^2/\text{g}$ まで低下した。さらに、実際の実験で用いると $9.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ と徐々に低下していき、測定した条件の範囲では、比表面積が安定するまでの時間は不明のままだった。しかし、実験前の比表面積と比較して、1 時間以内に大きな比表面積の低下が見られたため、実験の際は温度安定化からサンプリングまでに 1 時間の待機時間を挟むことで、比表面積の大幅な変化の影響を排除した(回分式反応器による検討を除く)。

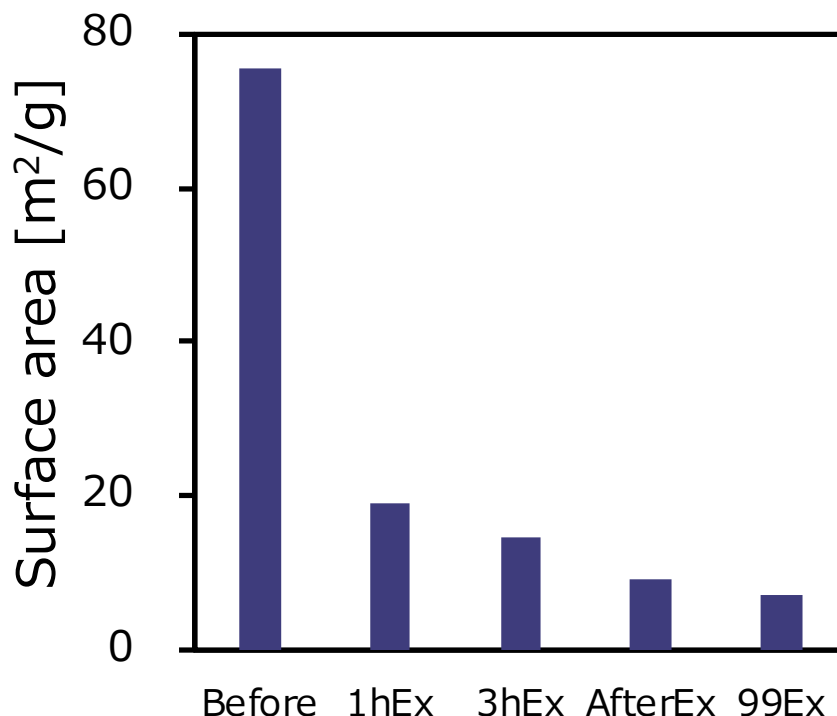


Fig. 26 高温高压水および加水分解実験の影響で低下した比表面積

② アセトニルアセトン環化反応

Fig. 27 に、アセトニルアセトン環化反応実験に用いる前の固体触媒 MgO(図中の横軸 0)と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の前処理後の比表面積の変化を示した。横軸は前処理時間、縦軸は測定された比表面積である。前処理条件は図中に記載の通りである。使用前 MgO は $75.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積だったが、前処理で比表面積は $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 付近で安定した。400°C 条件の前処理で、処理時間 3 時間と 5 時間では比表面積に変化が見られなかったことから、前処理は 400°C、3 時間で十分だと考えられた。アセトニルアセトン環化反応を用いた実験では、高温高压水による触媒の比表面積変化を最小限に留めた実験を行うために、実験前には触媒を高温高压水で前処理する作業を追加した。

前処理により、比表面積低下の影響を最小限に抑えられることが期待されたが、酸を用いた実験後では比表面積の低下が見られた。前処理後の触媒と実験後の触媒の比表面積のデータを Fig. 28 に示す。高温高压水のみの処理ではこれ以上低下することがなかった触媒比表面積は、実験後に低下した。300°C、25 MPa の条件では $11.9 \text{ m}^2/\text{g}$ まで、380°C、25 MPa の条件では $12.3 \text{ m}^2/\text{g}$ まで低下した。これは、実験で用いた被毒用の酸が影響していると思われるが、原因の詳細は明らかになっていない。酸・塩基性質検討の実験においては、比表面積の影響をすべて排除できたとは言えないものの、その影響は最小限に抑えられていると考えられる。

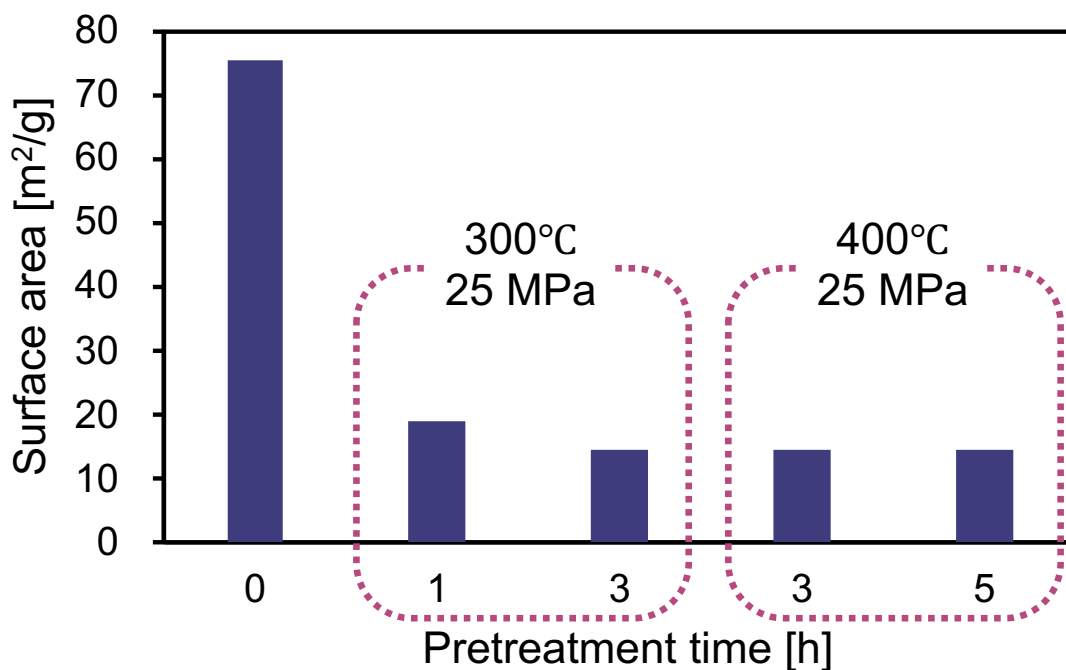


Fig. 27 高温高压水による前処理で低下する触媒比表面積

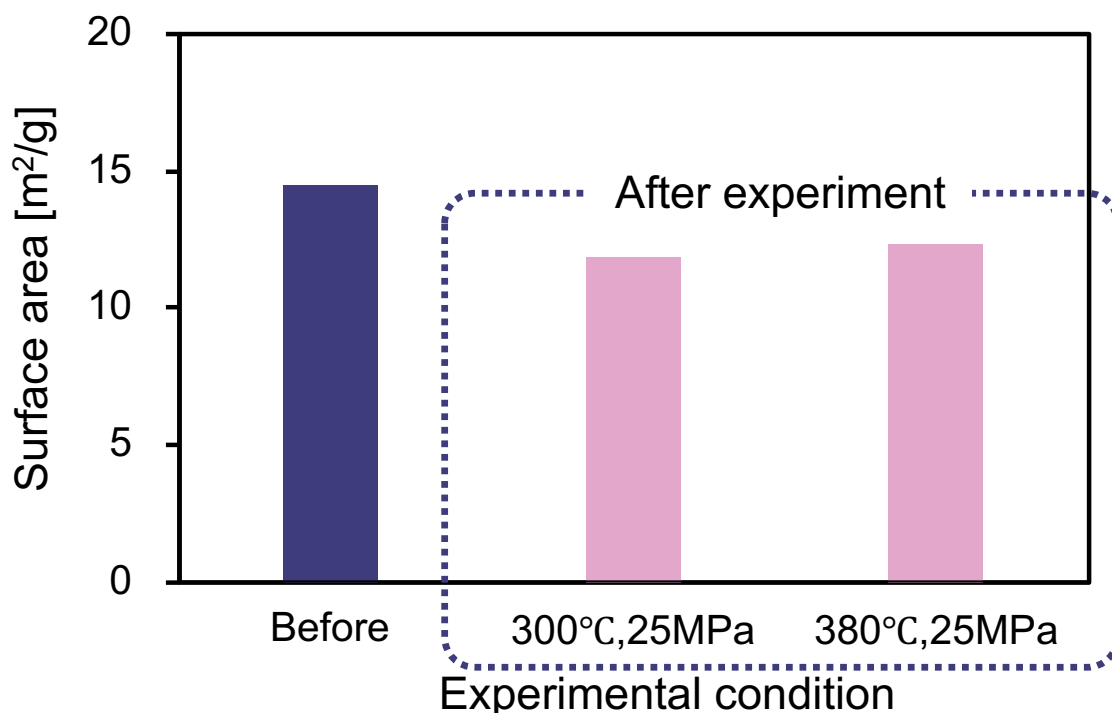


Fig. 28 アセトニルアセトン環化反応実験の影響で低下した触媒比表面積

3.4 CO₂-TPD による塩基性質分析

気相中での触媒の塩基性質を調査する目的で、用いた触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を CO_2 -TPD で分析した。Fig.29 に触媒の TPD 測定データを載せた。横軸は温度、縦軸は CO_2 分子がどれだけ脱離したかを表すピーク強度である。図中には、2つのピークが存在している。これは触媒表面上の塩基点の強度に分布があることを示している。Z. Liu らは、 MgO の TPD 分析では、弱い塩基点(CO_2 脱離温度 300~420 K)、中強度の塩基点(CO_2 脱離温度 420~650 K)、強い塩基点(CO_2 脱離温度 650 K 以上)の3つの強度を確認している^[28]。これを参考にすると、Fig. 29 は弱い塩基点と中強度の塩基点が確認されているものと考えられる。以上のことから、高温高圧水中でも塩基強度の分布がある可能性があり、塩基性質の中の特に強度という項目についても検討する価値があることが確認された。

1つ注意書きをしておく。実験に使用した触媒は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であるが、前処理の過程で 600°C に加熱しているため、酸化マグネシウム MgO に変化している可能性がある。実際、約 340~410°C の温度範囲で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は MgO になるという報告^[29]もあるため、今回得られたデータは実験で用いた触媒とは組成が異なる可能性が大きい。

しかし、吸着量を測定するためには、吸着剤に既に吸着している物質(例えば水や CO_2 など)を予め除去する必要がある、より正確な測定のためには高温での前処理が必要不可欠である。TPD は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の表面調査に不適とも考えられたが、実験室の研究設備などの観点から、TPD は気相中での塩基性質を知るための最も簡便な方法であると思われるため、組成の変化は気にせずに今回は測定を実施した。もし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の状態のままのデータが必要な場合は、第 1 章で既に紹介した指示薬法のような方法での検討が有効だと考えられる。しかし $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は塩基触媒なので、空气中で保管すると CO_2 などが吸着し塩基点の量に影響する可能性があるため、前処理や測定雰囲気には注意が必要だと考えられる。

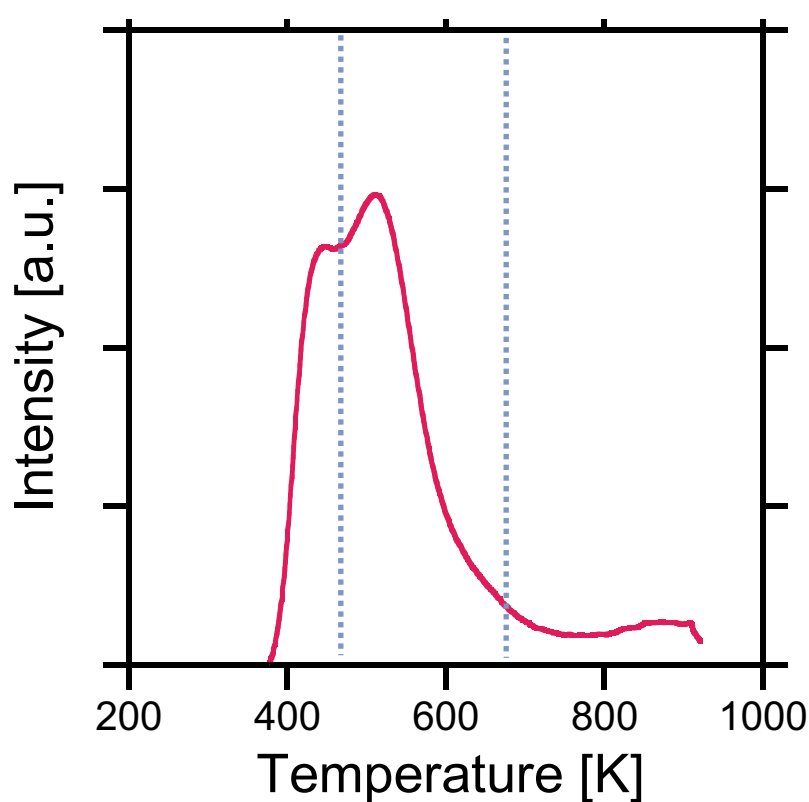


Fig. 29 TPD で測定された CO_2 の脱離ピーク

第4章 ベンズアミド加水分解を用いた評価手法

本章では、モデル反応としてベンズアミドの加水分解を用いた評価手法の検討について述べる。

4.1 回分式反応器を用いた検討

触媒の有無、酢酸添加の有無の条件でベンズアミド加水分解反応を実施した結果を Fig. 30 に示す。条件は 300°C、25 MPa である。生成物は安息香酸であった。反応時間は 10~20 min であるが、この反応時間はサンドバスに投入した時間を 0 min とする反応時間で、昇温時間は考慮していない。

まず、反応時間 10 min の結果に注目する。無触媒条件の結果から、添加した酢酸は加水分解を促進していないことが伺えた。触媒ありの条件では、酢酸の添加により安息香酸収率が低下している。これは、酢酸が触媒の塩基点に吸着し活性を低下させたことが考えられる。しかし反応時間 20 min の条件では収率がほとんど変化しなかったことから、酢酸が原因であるとは断言し難い。この 2 つの条件では、反応時間の他に粒径も異なるため、粒径が違うことによる影響も含んでいる可能性が高い。例えば、両条件で添加した酢酸は同量であるため、より表面積が大きい(塩基点の数が多い)と思われる粉体触媒では、添加した酢酸量が塩基点の数に対して圧倒的に少なかったために被毒の影響をほとんど示さず、逆に粒径が大きい(相対的に表面積が小さい)触媒では酢酸による被毒の影響を大きく受けた可能性が考えられる。

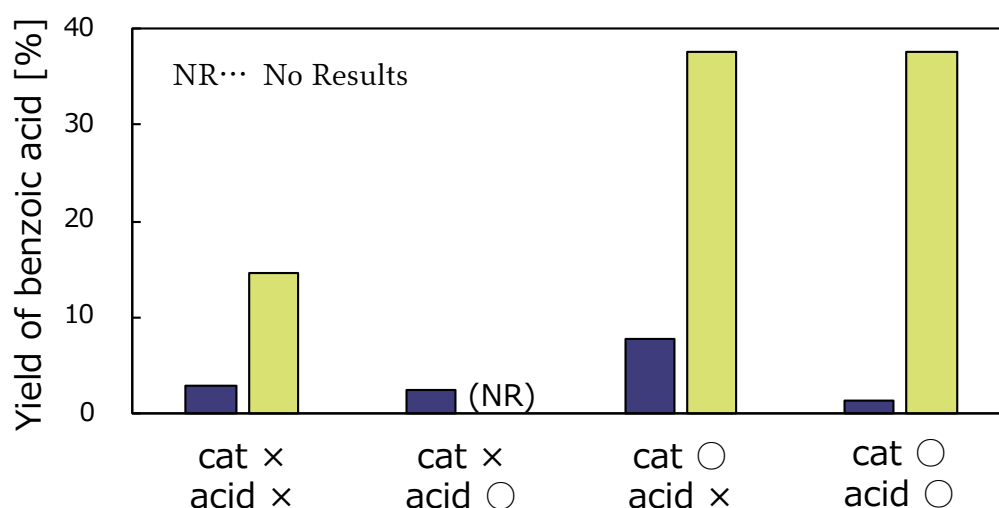


Fig. 30 回分式反応器によるベンズアミド加水分解実験の安息香酸収率
(■... 反応時間 10 min, 粉体触媒、■... 反応時間 20 min, 触媒粒径 300~500 μ m)

しかしながら、再現実験を行っていないため、このデータに議論できる価値があるかは不明である。それに加えて、回分式反応器は温度・圧力の制御性が低いという短所もある。また、今回の回分式反応器は攪拌を伴うものではないため、触媒と反応液の接触不良も考えられ、固体触媒性質に注目して検討するような本研究では厳密な検討が困難と考えられた。そのため、以後は流通式反応器による検討に切り替えた。

4.2 流通式反応器を用いた検討

4.2.1 ベンズアミド加水分解生成物

ベンズアミドは加水分解し、安息香酸とアンモニアを生成することは2.1節で紹介した。本研究で実施した条件では、安息香酸以外の有機物は不検出であることがHPLCにより確認された。そのため、副反応は起きておらず、ベンズアミド転化率＝安息香酸収率と表せる。しかし安息香酸は被毒用の酸としても用いる。添加した安息香酸と生成した安息香酸の区別が不可能である分析上の問題から、安息香酸収率でデータ解析できないため、データ解析の際は、添加した酸の種類によらずベンズアミド転化率に注目した解析を行った。なお、アンモニアは定量分析を行っていない。

4.2.2 被毒物質に酢酸を用いた実験

4章の実験では、被毒物質として用いる酸に、酢酸と安息香酸の2種類の酸を選択した。本節ではまず、酢酸を用いた際の実験結果について記述する。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

触媒管内ベンズアミド濃度: 5.00 mM (仕込み濃度 25.0 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.26, 0.52 mM (仕込み濃度 2.60 mM)

総流量: 1.0 mL/min

触媒重量: 1.27 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $5.68 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

Fig. 31 に、無触媒条件および触媒条件のベンズアミド転化率の添加酢酸濃度、装置運転時間依存性の図を示した。縦軸はベンズアミド転化率、横軸は装置の運転時間である(運転時間の定義は2章にて説明済み)。酢酸濃度は図中に数値で示した。無触媒

条件とは、触媒管に触媒を充填する代わりに SUS304 製のビーズを充填してベンズアミドを反応させた条件である。触媒条件とは既に紹介している固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた条件である。無触媒条件と触媒条件で装置の運転時間が異なるのは、サンプリングの微妙なタイミングの違い等の問題であり、実験結果には直接関係ないと考えられる。この図から、本条件では無触媒でも反応が進行していることが分かる。これは、高温高压水中に存在する H^+ や OH^- が反応を進行させているためと考えられる。そのため、触媒効果の議論をする際は無触媒で進行する分を考慮しなければならない。その解析方法については後に記述する。しかしながら、無触媒条件と触媒条件で転化率を比較すると、触媒条件の方が転化率が圧倒的に高いことが分かる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が触媒作用を示しているためと考えられる。また、無触媒条件に注目したとき、転化率はほぼ変化がないため、本条件では添加した酢酸が酸触媒として作用することは無く、触媒効果は固体触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の塩基作用のみであることが確認できた。この塩基作用は、酢酸添加によって抑制されることも Fig.31 から確認できる。

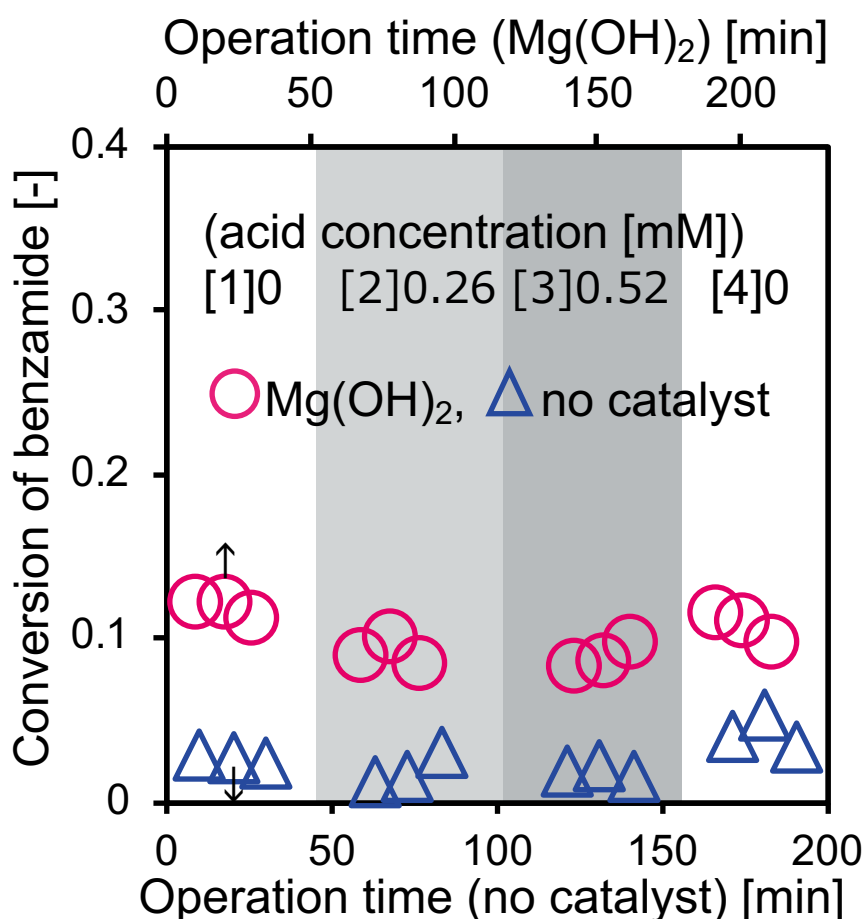


Fig. 31 無触媒条件および触媒条件のベンズアミド転化率の添加酢酸濃度と装置運転時間依存性

4.2.3 被毒物質に安息香酸を用いた実験

本節では安息香酸を被毒物質として用いたベンズアミド加水分解実験について記述する。実験条件は酢酸を用いた際とほぼ同じである。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

触媒管内ベンズアミド濃度: 4.99 mM (仕込み濃度 24.8 mM)

触媒管内安息香酸濃度: 0.13, 0.26, 0.52 mM (仕込み濃度 2.60 mM)

総流量: 1.0 mL/min

触媒重量: 1.40 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $6.26 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

Fig. 32 に、無触媒条件および触媒条件のベンズアミド転化率の添加安息香酸濃度、装置運転時間依存性の図を示した。縦軸はベンズアミド転化率、横軸は装置の運転時間である。安息香酸濃度は図中に数値で示した。安息香酸を用いた場合も無触媒で反応が進行した。また、酢酸使用時の実験と同様に、添加した安息香酸が反応を促進することは無いと確認できた。安息香酸の実験においても、均一酸触媒効果は無視した解析を実施できる。また、転化率は触媒条件の方が圧倒的に大きく、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の触媒効果も同様に確認できた。

酢酸と安息香酸で無触媒条件の結果を比較すると、添加酸の種類以外は同条件であるはずだが転化率が一致しない。転化率が小さいため、比較的誤差が大きく現れた可能性も考えられるが、この原因については明らかになっていない。また、触媒条件においても、酸を添加しない最初の3点のデータは条件を統一しているため、転化率は一致するはずだが、結果を比較すると転化率に差異がある。これは、触媒の充填量が正確には同量でないことや、両条件で用いた固体触媒の状態が厳密には同じではないことが可能性として挙げられる(例えば、高温高圧水中で触媒の表面積が低下する影響など)。しかしこちらも、原因を特定できるデータは揃えておらず、正確な原因は確認できていない。

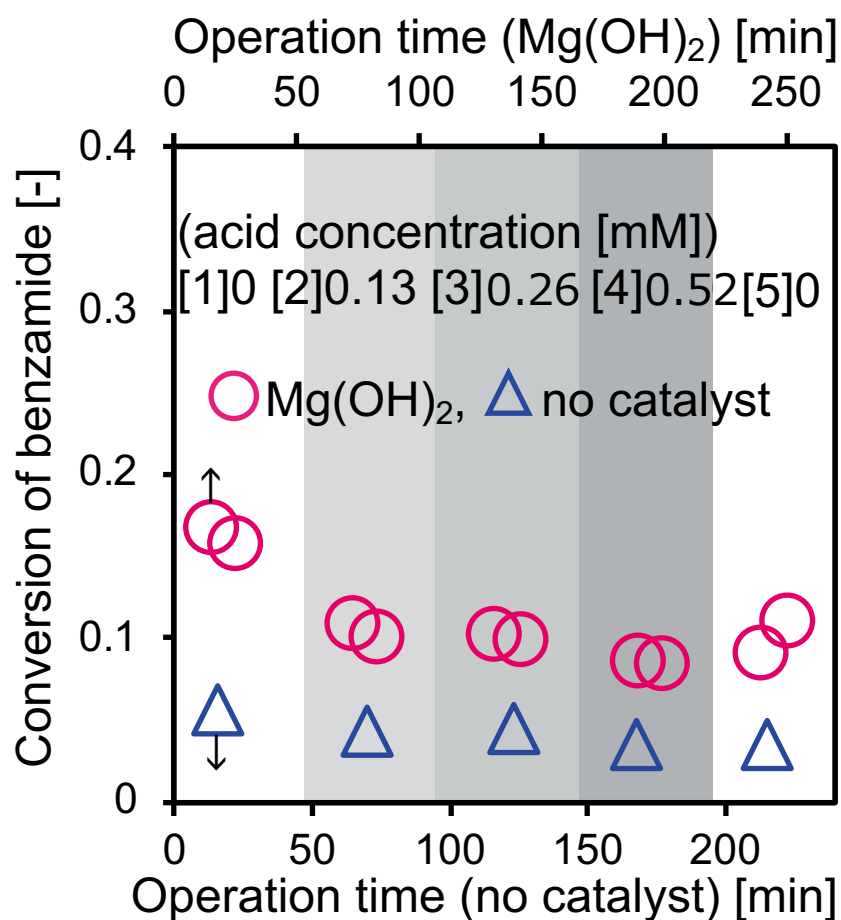


Fig. 32 無触媒条件および触媒条件のベンズアミド転化率の添加安息香酸濃度と装置運転時間依存性

4.2.4 触媒効果の算出

4.2.2、4.2.3 で示した結果では、固体触媒が反応を促進する効果を確認できたものの、無触媒条件でも反応が進行していた。触媒の性質を評価しようとする本研究においては、固体触媒による促進効果のみを解析したいため、無触媒で進行する分を差し引いた解析を行う必要がある。そこで、以下に示す式によって触媒効果を定義することとした。触媒の有無による転化率の差を固体触媒効果とする。

$$\text{固体触媒による触媒効果} = \text{触媒条件の転化率} - \text{無触媒条件の転化率}$$

4.2.5 触媒効果の添加酸濃度依存性

横軸を添加酸(酢酸・安息香酸)濃度、縦軸を 4.2.4 で定義した触媒効果としたグラフを Fig. 33 に示した。実験条件はそれぞれ 4.2.2 と 4.2.3 で紹介した通りであり、同じデータであるが、横軸を酸濃度、縦軸を触媒効果とすることで、酸添加の影響を理解しやすいようにグラフを書き直したものである。濃度 0 のデータが 2 つあるが、これは Fig. 31 中の[1]と[4]、Fig. 32 中の[1]と[5]に対応するデータである。つまり、酸添加前と添加後という違いがある。酢酸を用いた実験結果と安息香酸を用いた実験結果は、傾向が非常に似ていた。添加した酢酸または安息香酸の濃度が高まるにつれ、触媒効果が減少している。これは、酢酸または安息香酸が触媒表面の塩基点に吸着する被毒現象によって、反応に有効な活性点が働かなくなったためと考えられる。また、濃度 0 で同条件であるはずの 2 つのプロットが一致しない現象も酢酸および安息香酸の両方の条件で見られた。これは、反応中に触媒が劣化したか、高温高压水中という環境下でも活性点に強く吸着し脱離しにくい酸がある可能性を示した。触媒の劣化の可能性については、比表面積の変化が影響していると考えられる。BET 法により測定した比表面積は、3 章の Fig. 26 で示した通り、実験前と実験後では変化が避けられない。本実験では、比表面積が大きく変化する高温高压水中処理 1 h までの間はサンプリングをしていないものの、比表面積低下の影響を完全に排除することができていない可能性がある。ここまで、酢酸と安息香酸で共通した傾向を上記に述べた。次に、添加酸の違いによる実験結果の違いに注目した考察を行う。濃度 0 の条件は酸を添加していないため、同じ転化率になるはずであるが、一致しなかったことは既に 4.2.3 で述べた。その影響は触媒効果算出時にもあり、酢酸の実験を行った日と安息香酸の実験を行った日で、異なる数値を示している。一方、触媒効果は安息香酸の方のデータでより大きい減少が見られている。これは安息香酸の方が酢酸よりも触媒表面への吸着量が多い可能性を示していると考えられる。

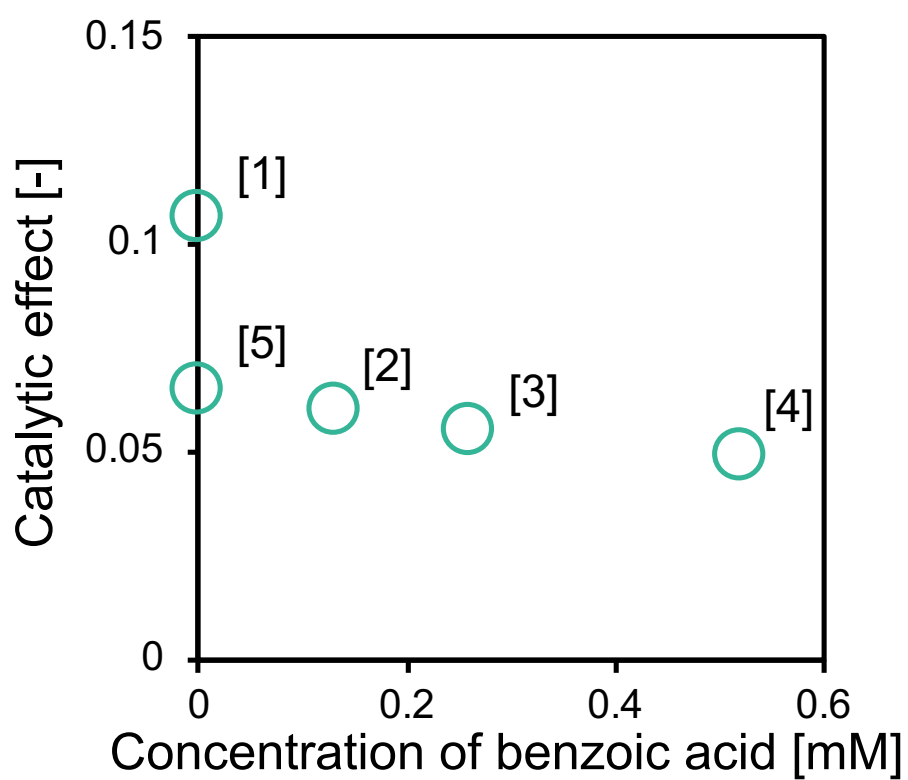
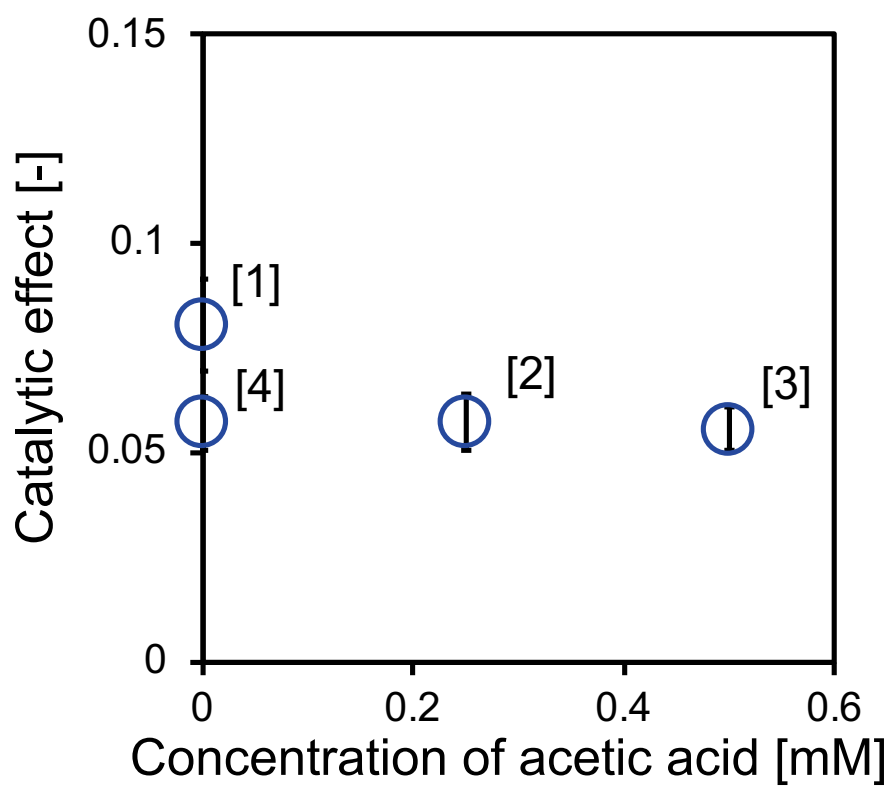


Fig. 33 触媒効果の添加酸濃度依存性（上：酢酸添加,下：安息香酸添加）

4.2.6 Langmuir 吸着モデルを用いた解析手法の提案

ここまで、触媒が被毒しているという現象を実験結果から見る事ができた。それをどのようにして固体触媒塩基性質と結びつけていくのか、本節ではその解析方法について記述する。

1 章では、触媒表面性質を調査する手法には吸着現象を利用するものが多いと紹介した。本実験方法も、吸着現象を利用したものといえる。現時点では、添加した酸が塩基点に吸着し、触媒反応速度が変化する現象を確認できている。そこで、簡便に吸着現象を説明可能なモデル式である Langmuir の吸着モデル式に注目した。モデル式は以下の通りである。

$$W = \frac{aW_sC}{1 + aC} \quad \cdots (4.1)$$

(W: 平衡吸着量, a: 吸着平衡定数, W_s : 飽和吸着量, C: 平衡濃度)

また、上記のモデル式は、以下のようにも変形可能である。以下のように式変形すると、切片を求めることによって飽和吸着量を算出可能である(切片＝飽和吸着量の逆数)。

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_s} + \frac{1}{aW_s} \frac{1}{C} \quad \cdots (4.2)$$

ここで、仮定をおく。①被毒による触媒反応速度の低下は表面に吸着した酸の量に比例すること、②飽和吸着量はその酸が塩基点に吸着しうる最大量つまり塩基点の量であること。①についてまず説明する。例えば、塩基点が酸によって被毒され、半分の塩基点が反応に無効となると、反応可能な点が $1/2$ になるため、反応速度も $1/2$ となる。被毒によって塩基点が $2/3$ 覆われてしまうと、同様に反応速度も $2/3$ 相当低下する。これらの現象が起こっているだろうという仮定が①である。②は、添加酸が吸着可能な塩基点の量は、その添加酸が塩基点にのみ吸着しているのであれば、触媒表面に吸着できる最大量つまり飽和吸着量が塩基点量であるという意味である。モデル式中の W_s は飽和吸着量を示しているが、本検討では塩基点の量を示すことになる。

次に、ベンズアミドの加水分解はベンズアミドと水の反応であり、水は反応系に大過剰に存在し反応前後で濃度が不変だとすれば、本反応は擬 1 次反応として解析可能である。もし、ベンズアミド加水分解反応が 1 次反応であるとすれば、反応速度は以下の式で示される。

$$k = \frac{-\ln(1-X)}{W/F} \quad \dots (4.3)$$

(k: 反応速度定数[m³/kg s], X: ベンズアミド転化率[-], W/F: [kg s/m³])

次に、算出した反応速度定数 k は、無触媒での反応進行分を差し引いた解析をしなければならない。酸濃度がゼロの時の反応速度定数 k_[1]を基準として、触媒効果の低下を以下のように定義する。

$$\text{触媒効果の低下} = (k_{[1]} - k_{[no\ catalyst\ 1]}) - (k_{[i]} - k_{[no\ catalyst\ i]}) \quad \dots (4.4)$$

(i は 4.2.2 や 4.2.3 の結果のグラフ中に示されている数字で、i = 2, 3, …)

この触媒効果の減少は、酸の表面への吸着量に比例するとする(仮定①)。

$$\text{触媒効果の低下} = (k_{[1]} - k_{[no\ catalyst\ 1]}) - (k_{[i]} - k_{[no\ catalyst\ i]}) \propto W \quad \dots (4.5)$$

つまり触媒効果を吸着量 W と比例定数 p を用いて以下のように示される。

$$\text{触媒効果の低下} = (k_{[1]} - k_{[no\ catalyst\ 1]}) - (k_{[i]} - k_{[no\ catalyst\ i]}) = W \times p \quad \dots (4.6)$$

(p: 比例定数)

この触媒効果の低下を Langmuir 吸着モデル式の吸着量 W で表すことで、横軸を平衡濃度の逆数、縦軸を触媒効果の低下の逆数としたグラフを描くことができ、その切片から塩基点の量を算出可能である。

4.2.7 塩基点の量の算出

4.2.6 に説明した方法で、塩基点の量の算出を行った。**Fig. 34** のように横軸を平衡濃度の逆数、縦軸を吸着量に比例する値(=触媒効果の低下)の逆数とするグラフを作成したことで、塩基点の量に関する情報が得られた。

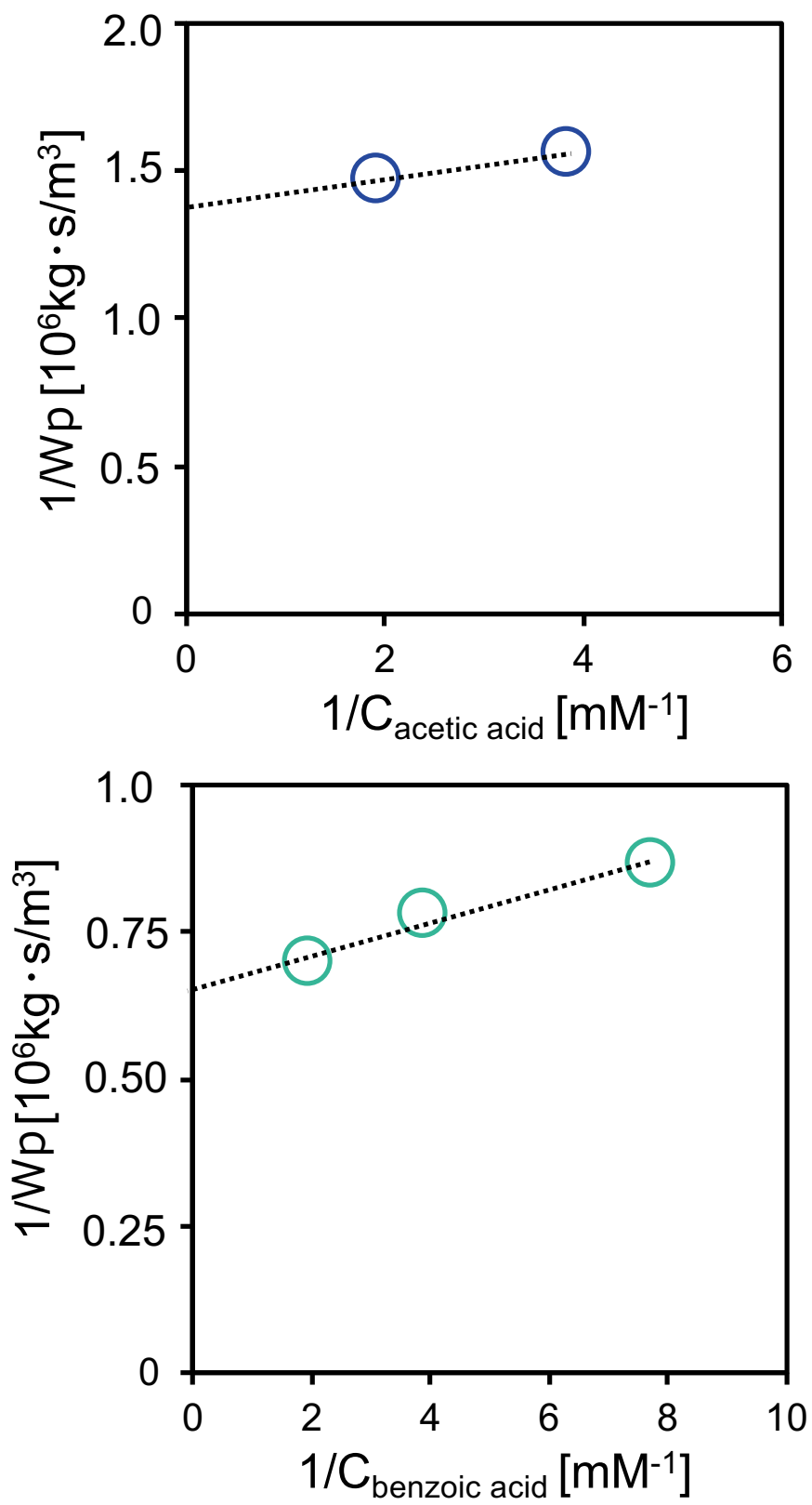


Fig. 34 Langmuir 吸着モデル式による解析(上: 酢酸添加, 下: 安息香酸添加)

平衡濃度 C については実際に測定したわけではないが、流通式反応器において十分量の酸供給ができており、吸着平衡に達してからは触媒通過後の濃度は供給酸濃度と大きく変化しないと思われるため、供給濃度を平衡濃度として取り扱った。

酢酸添加条件ではプロットが2つしかないため直線を確認できたとは言えないが、安息香酸添加条件では、おおむねプロットが直線に乗っているように見える。Langmuir 吸着モデル式に適合する吸着は、直線に乗ることが多い。しかし、直線に乗っている吸着でも、Langmuir 吸着モデル式に適合するとは必ずしも言えない場合がある^[30]。本研究で取り扱っている系が Langmuir 吸着モデルに適合するかどうか、厳密な解析をする場合は確認する必要があると思われるが、本研究は新規の評価手法を開発するものであり、現時点ではまだ解析方法を模索中であることから、今回は Langmuir 吸着モデルが適用できるものとして解析に挑戦している。

結果の説明をする。酢酸添加条件では、切片の逆数(=酸の飽和吸着量(塩基点の量)に比例する値)は 7.3×10^{-7} となった。安息香酸添加条件では、切片の逆数は 1.5×10^{-6} となった。この数値は飽和吸着量に比例定数がかけてある値であるため、この数値そのものは塩基点の量を示す数値ではない。しかし、その大小は塩基点の量に関する情報をもっているはずである。ここで酢酸と安息香酸が示した塩基点の量を比較する。安息香酸の方が飽和吸着量が多かった。これは、安息香酸の方が酢酸よりも触媒表面に吸着しやすいことを示している。その理由としては、酸の強さが挙げられると考えられる。高温高压水中のそれぞれの酸強度を示す pK_a は、文献によると酢酸の $pK_a = 6.54$ (299.8°C, 23.1 MPa)^[31]、安息香酸の $pK_a = 6.02$ (300.1°C, 23.0 MPa)^[32] である。これらの数値から、安息香酸の方が酸強度が大きいことが分かる。仮説であるが、次のことが考えられた。強度の強い酸は、弱い塩基点にも強い塩基点にも吸着できると考えられる。弱い塩基点には、弱い酸は吸着できないが、強い酸なら吸着できる。つまり、強度の強い酸は弱い酸よりも吸着できる塩基点が多いため、吸着量が多くなるのだと考えられる。安息香酸と酢酸の吸着のイメージの違いを Fig. 35 と Fig. 36 に示す。

安息香酸と酢酸で異なる飽和吸着量を示したことは、高温高压水中で強度の異なる塩基点を定量できている可能性を示している。本実験方法で、塩基点の量という情報の他に、強度も検討できる可能性が示唆された。

Many basic sites have different strength on surface
Weak acid adsorbs onto strong basic sites

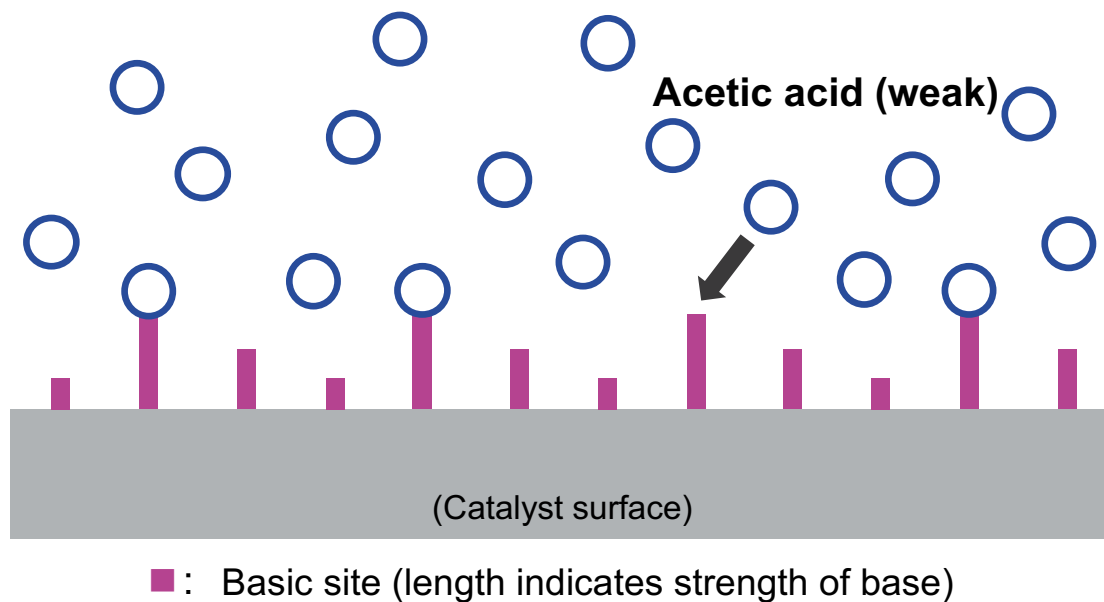


Fig. 35 酢酸吸着のイメージ図

Strong acid adsorbs onto strong and weak basic sites

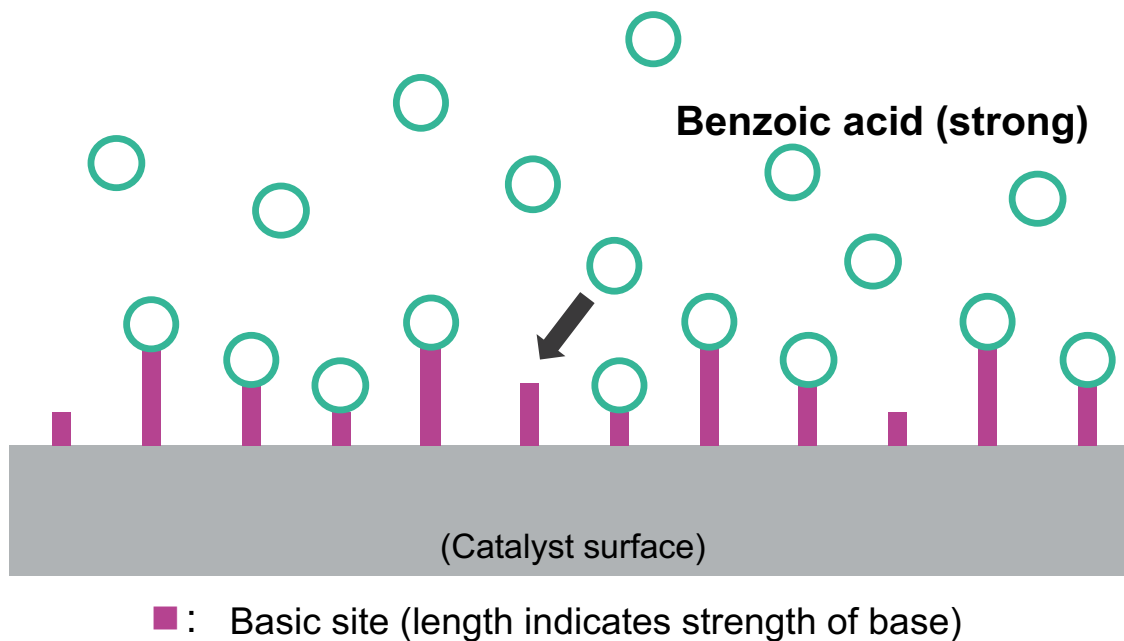


Fig. 36 安息香酸吸着のイメージ図

4.2.8 触媒有効係数の検討(反応律速であることの確認)

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。例えば、触媒粒子内において反応物の拡散速度が遅い場合、反応速度は低下する。この時の反応速度と、拡散の影響が無視できる場合の反応速度の比を触媒有効係数として表現する。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。逆に粒径が大きく且つ拡散が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. 37** には、1 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^[33]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 0.4 より小さい条件では反応率におよぼす拡散の影響が無視できるとされている。

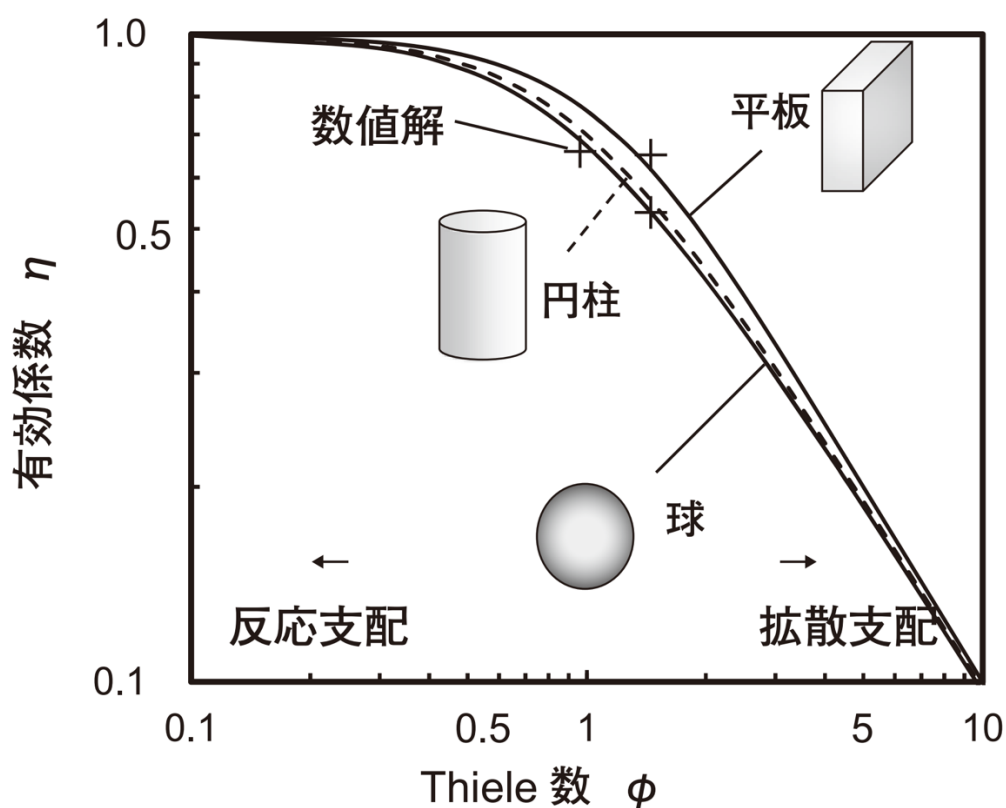


Fig. 37 各種形状における Thiele 数と触媒有効係数の関係(1 次反応)^[33]

(1) 触媒粒子外表面における物質移動過程

本過程ではベンズアミドが触媒表面に拡散する過程について検討する。触媒は球状であるとする。反応が定常状態の際に、反応流体と触媒粒子表面との境膜におけるベンズアミドの物質移動速度と見かけの反応速度が等しくなるため、

$$k_c a_m ([B]_b - [B]_s) = -r_B \quad \cdots (4.7)$$

(k_c : 物質移動係数[cm s⁻¹], a_m : 触媒質量当たりの外表面積[cm² g⁻¹],
[B]: ベンズアミド濃度[mol cm⁻³](下付き添え字 b,s はそれぞれバルクと表面),
 r_B : 見かけの反応速度[mol g⁻¹ s⁻¹])

が成立する。一般的に([B]_b-[B]_s)/[B]_b の値が数%以下であれば、境膜内の物質移動過程を無視できるとされる。 a_m は触媒の外表面積であるから

$$a_m = \frac{6}{d_p \rho_p} \quad \cdots (4.8)$$

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

であり、 r_B は実験値であるため k_c を求められれば、粒子外表面の拡散を評価できる。 k_c は Sherwood 数の定義から

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{Bm}} \quad \cdots (4.9)$$

(Sh : Sherwood 数[-], D_{Bm} : ベンズアミドの分子拡散係数[cm² s⁻¹])

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^[35]、

$$Sh = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad \cdots (4.10)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Bm}} \quad \cdots (4.11)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad \cdots (4.12)$$

(Sc : Schmidt 数[-], Re : Reynolds 数[-], ρ : 流体密度[g cm⁻³],
 μ : 流体粘度[g cm⁻¹ s⁻¹], u : 線流速[cm s⁻¹])

と表される。以上より D_{Bm} が求められれば、 k_c が計算できる。高温高压水中でのベンズアミドの拡散係数について以下の手法を用いて計算した。ベンズアミドの加水分解は 300°C、25 MPa で行われたが、これは亜臨界条件であるので、拡散係数の推算式として、既往の報告^[36]と同様に Wilke-Chang 式を用いた^[37]。

$$D_{Bm} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M)^{1/2} T}{\eta V_B^{0.6}} \quad \dots (4.13)$$

(ϕ : 溶媒の会合定数, M : 溶媒の分子量[g mol⁻¹], T : 絶対温度[K],
 η : 溶媒の粘度[cP], V_B : ベンズアミドの標準沸点における分子容[cm³ g⁻¹ mol⁻¹])

(2) 触媒粒子内における物質移動過程

続いて、触媒細孔内における物質移動過程について検討する。この検討は、Thiele 数、触媒有効係数 η を用いて行った。これらは反応速度がベンズアミドに 1 次であると仮定して、

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k \rho_p}{D_{eB}}} \quad \dots (4.14)$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad \dots (4.15)$$

(ϕ : Thiele 数[-], R : 触媒半径[cm], D_{eB} : ベンズアミドの有効拡散係数[cm² s⁻¹])

と表される^[38]。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、

$$-r_p = \eta k[B] \quad \dots (4.16)$$

と表される。 D_{eB} 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、粉体自身がミクロ細孔を有し、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^[35]、有効拡散係数はミクロ孔(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。

$$D_{eB} = \frac{\varepsilon_i^2 (1 + 3 \varepsilon_a)}{1 - \varepsilon_a} \frac{1}{\frac{1}{D_{KA}(r)} + \frac{1}{D_{Bm}}} + \varepsilon_a^2 \frac{1}{\frac{1}{D_{KA}(r)} + \frac{1}{D_{Bm}}} \quad \dots (4.17)$$

(ε : 空隙率[-], D_{KA} : クヌッセン拡散係数[m² s⁻¹])

この式はマクロ孔、もしくはミ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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はミクロ孔のみ有すると仮定し、上式において $\varepsilon_a = 0$ として

$$D_{eB} = \frac{\varepsilon_i}{\frac{1}{\varepsilon_i} \frac{1}{D_{KA}(r)} + \frac{1}{D_{Bm}}} \quad \cdots (4.18)$$

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、

$$\varepsilon_i = V_g \rho_p \quad \cdots (4.19)$$

(V_g : 細孔体積 [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$])

また、クヌッセン拡散係数 D_{KA} は

$$D_{KA} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T}{M_B}} \quad \cdots (4.20)$$

(r_e : 細孔半径 [m])

から計算できる。

本章の実験においても、触媒有効係数の算出を行い、本研究内の触媒は有効に使われている反応律速であるかどうか確認を行った。評価した触媒は、**Table 16** に、計算に用いた実験条件と固体触媒の情報などをまとめた。計算の結果、4章で扱っている反応系では、Thiele 数 $\phi = 0.24$ 、触媒有効係数 $\eta = 0.97$ となった。よって、拡散が律速になることはなく、ほぼ反応が律速であると考えてもよいと思われる。したがって、物質移動過程の影響を無視して検討できることが確認されている。

Table 16 触媒有効係数の算出に用いたデータ

計算に必要な条件	数値
反応温度[°C]	300
反応圧力[MPa]	25
反応管内濃度[mol/L]	0.0050
触媒管直径[cm]	0.387
流量[mL/s]	0.0538
触媒粒径[cm]	0.04
Mg(OH) ₂ 真密度[g/cm ³]	2.36 ^[39]
細孔体積[cm ³ /g]	0.155 (測定値)
比表面積[m ² /g]	18.9 (測定値)
触媒充填量[g]	1.40 g (Mg(OH) ₂ 換算)
水の会合定数	2.6
標準沸点分子容[cm ³ /mol]	132.4 ^[40]
ベンズアミド分子量	121.14
転化率[-]	0.17

4.2.9 濃度依存性の検討

4.2.5 まで検討してきた実験条件ではベンズアミド初濃度は 5.0 mM である。濃度を変更した実験も実施したのでここに報告する。**Fig. 38** は初濃度 9.5 mM、**Fig. 39** は初濃度 0.48 mM の条件での結果であり、横軸は装置の運転時間、縦軸はベンズアミド転化率を示す。被毒用の酸には酢酸を使用し、酢酸濃度は図中に記載した。初濃度 5.0 mM の加水分解実験の転化率と初濃度 9.5 mM の際の転化率はほぼ同じだったが、初濃度 0.48 mM の際の転化率は特に運転初期のサンプルで他とは異なる転化率を示した。しかし、運転時間約 130 min 以降では、初濃度 5.0 mM や 9.5 mM の転化率とほぼ同じ転化率を示した。この原因は明らかになっていないが、生成物である安息香酸が影響していると考えられる。初濃度が大きい 5.0 mM や 9.5 mM の条件では、生成物の安息香酸が多く生成するため、運転初期でも安息香酸が表面に吸着し活性が低下するが、初濃度の小さい 0.48 mM の条件では生成物の安息香酸生成量が小さいため、その分だけ生成物による被毒の影響が小さく、転化率が高くなったと考えられる。また、運転時間が十分経過すれば、安息香酸による被毒量が増加するため、運転後期では他の濃度条件とほぼ同じ転化率を示したと考えられる。

この検討によって明らかとなったのは、ベンズアミドの加水分解では、添加酸以外にも被毒の作用をもつ安息香酸が生成するが、この影響が添加酸と同様に実験結果に影響を及ぼしたということだ。そこで本研究には生成物の影響を排除した実験が必要となる。つまり、ベンズアミドの加水分解実験は本研究の目的には不向きであり、酸を生成しない反応系を新たに選択し、検討を進める必要がある。

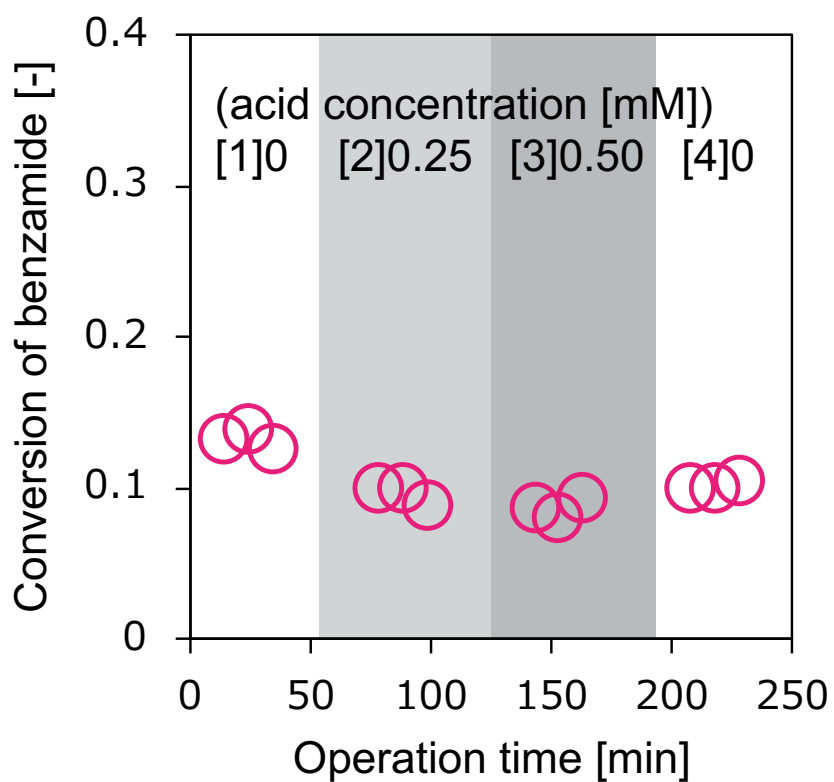


Fig. 38 ベンズアミド初濃度 9.5 mM での転化率

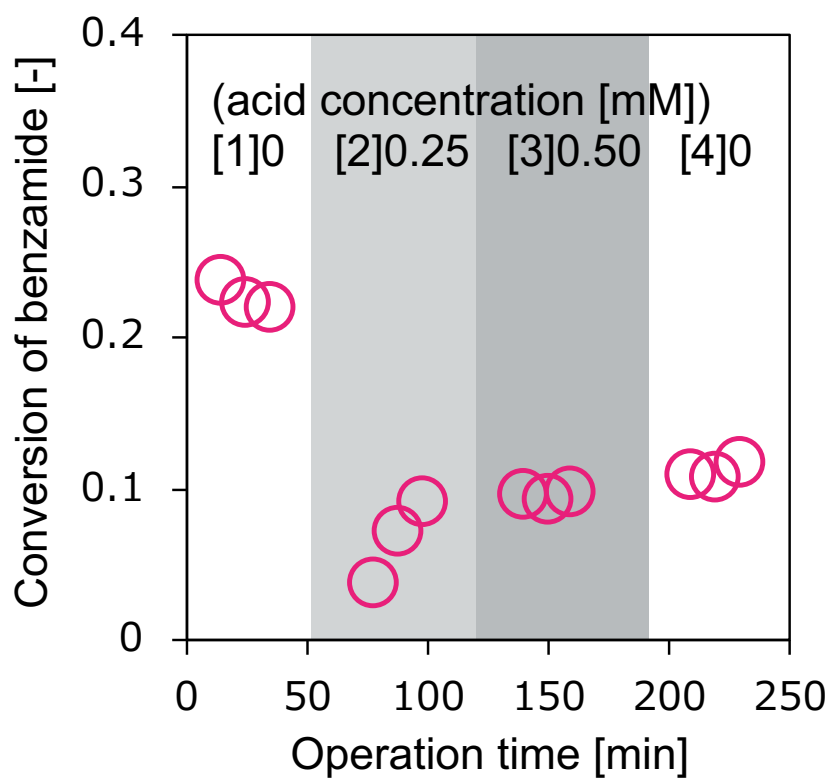


Fig. 39 ベンズアミド初濃度 0.48 mM での転化率

第5章 アセトニルアセトン環化反応を用いた評価方法

5 章では、反応系をアセトニルアセトンの環化反応とした検討について記載する。4 章で取り扱っていたベンズアミドの加水分解は、4.2.9 で明らかになったとおり本研究に不適と考えられたため、別の反応系での検討を行った。

5.1 高温高压水中でのアセトニルアセトンの反応

まず、アセトニルアセトンを高温高压水中で反応させる実験を行った。この実験により、無触媒条件で反応がどれだけ進行するかを確認できる。被毒用の酸には酢酸を用いた。アセトニルアセトンの取りうる反応経路を Fig. 40 に示す。触媒が酸作用を示すものなら DMF が、塩基作用を示すものなら MCP の方へ反応が進行する。

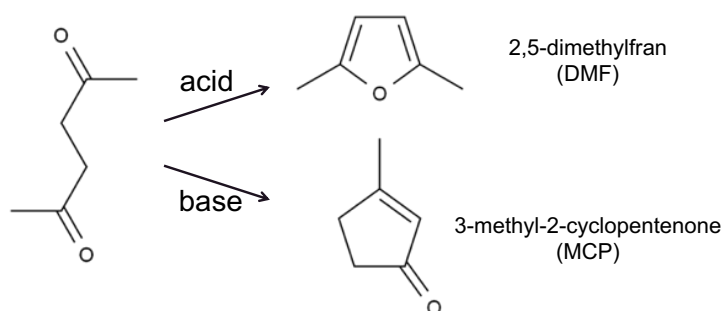


Fig. 40 アセトニルアセトン反応経路

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 5.0 mM (仕込み濃度 29.9 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.13, 0.25, 0.51 mM (仕込み濃度 3.04 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: なし(SUS304 ビーズ)

Fig. 41 に、上記反応条件で実験した際のアセトニルアセトンの転化率を示す。横軸は装置の運転時間、縦軸はアセトニルアセトンの転化率である。添加した酢酸濃度は図中に記載の通りである。ほぼ転化率はゼロであった。生成物である 2,5-ジメチルフランと 3-メチル-2-シクロペンテノンのピークも全く検出されなかった。また、最高転化率は 0.02 であり、アセトニルアセトンはこの条件ではほとんど反応しないことが分かる。添加した酢酸によっても反応が促進されることはなかった。よって、アセトニル

アセトンは固体触媒を使用しない条件の高温高压水中では反応は進行しないとして解析を行うこととした。つまり、4章で既に紹介している、固体触媒による触媒効果を触媒条件の転化率-無触媒条件の転化率 とする解析は本反応系では不要ということである。

また、異なる条件(380°C, 30 MPa)でも、無触媒条件では反応が進行しないこと、添加した酸は酸触媒効果を示さないことを確認している。その条件は以下の通り。転化率は計算上は-0.01 という値を示したが、反応はほとんど起きていないことを示している。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 3.6 mM (仕込み濃度 21.6 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.49 mM (仕込み濃度 2.92 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: なし(SUS304 ビーズ)

→ 転化率は-0.01 (サンプル数 1 のためグラフは省略)

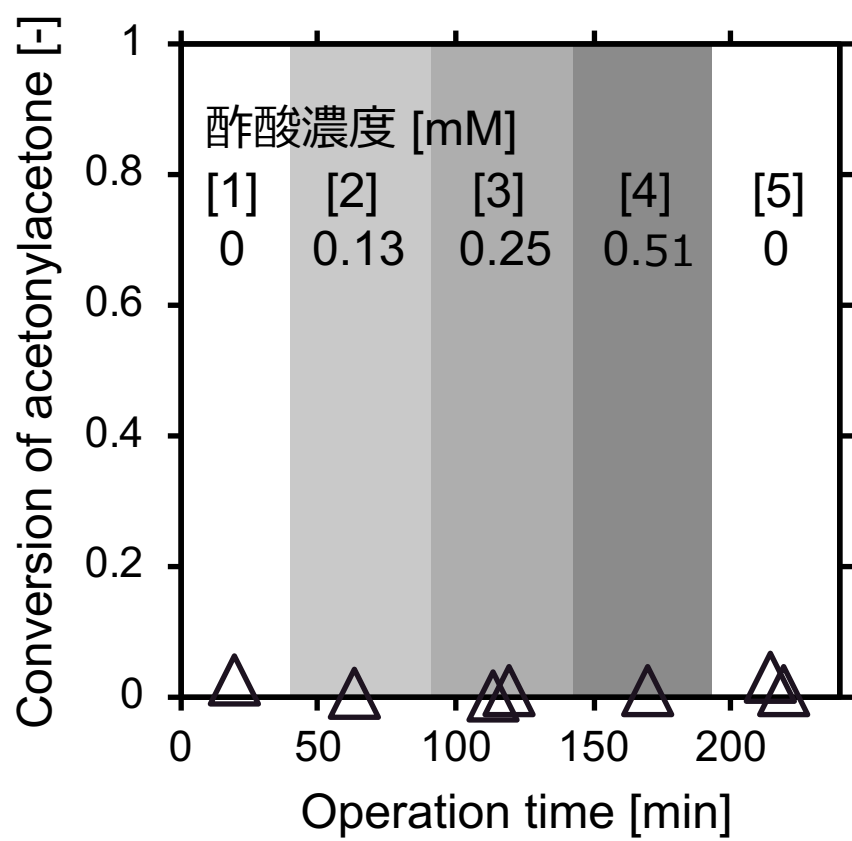


Fig. 41 高温高圧水中のアセトニルアセトン環化反応の転化率

5.2 固体触媒を用いたアセトニルアセトン環化反応

高温高压水中で、固体触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いたアセトニルアセトン環化反応を実施した。アセトニルアセトンは酸または塩基の作用で異なる生成物をもつ。よって、塩基作用のみを検討するために、塩基作用によって生成する 3-メチル-2-シクロペンテノン (MCP) の収率に注目した解析を行った。

5.2.1 被毒物質に酢酸を用いた検討

被毒物質として酢酸を選択し、アセトニルアセトンの環化反応を高温高压水中で行った。実験条件は以下に示す通りである。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 4.98 mM (仕込み濃度 29.9 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.13, 0.25, 0.51 mM (仕込み濃度 3.04 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 1.32 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $2.45 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

Fig. 42 に MCP 収率の装置運転時間および酢酸濃度依存性のグラフを示した。添加した酸濃度が高まるにつれ、MCP 収率は減少した。ベンズアミドの加水分解実験と同様に、酸の添加によって反応が抑制される現象が見られた。また、酸触媒効果によって生成する 2,5-ジメチルフランは検出されず、塩基触媒生成物である 3-メチル-2-シクロペンテノンのみが生成した。これは、使用した触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が酸点を持たない塩基触媒であることを示した可能性もあるが、酸触媒生成物である 2,5-ジメチルフランが加水分解し反応物であるアセトニルアセトンに戻る逆反応が起こっている可能性もある。

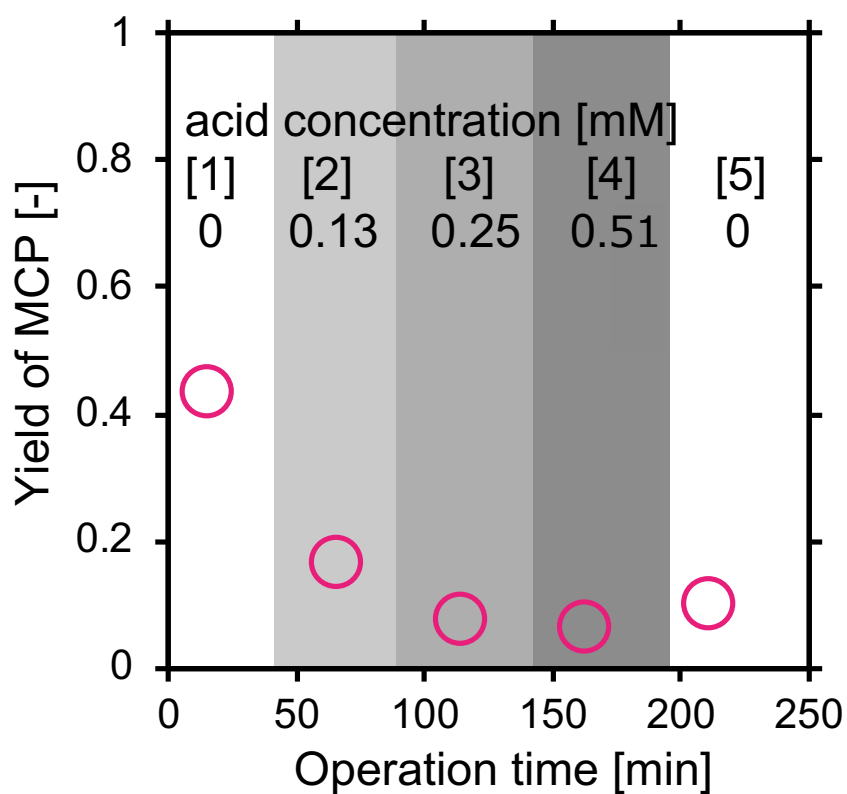


Fig. 42 MCP 収率の運転時間および酢酸濃度依存性（被毒物質：酢酸）

5.2.2 被毒物質に安息香酸を用いた検討

次に、被毒物質として安息香酸を選択し、アセトニルアセトンの環化反応を高温高压水中で行った。実験条件は以下に示す通りである。

（実験条件）濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 4.89 mM（仕込み濃度 29.4 mM）

触媒管内安息香酸濃度: 0.13, 0.25, 0.38, 0.51 mM（仕込み濃度 3.06 mM）

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 1.37 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $2.55 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

Fig. 43 に MCP 収率の装置運転時間および酢酸濃度依存性のグラフを示した。添加した酸濃度が高まるにつれ、MCP 収率は減少した。他の実験結果と同様に、酸の添加によって反応が抑制される現象が見られた。また、酢酸の実験結果と同様に、酸触媒効果によって生成する 2,5-ジメチルフランは検出されず、塩基触媒生成物である 3-メチル-2-シクロペンテノンのみの生成が確認された。

一方、添加酸濃度をゼロに戻した際に収率が回復するも、初期の収率までは回復しない現象については、酢酸の条件での実験やベンズアミド加水分解実験と同様の傾向を示した。この原因には、触媒の劣化(比表面積の低下など)や、脱離せずに活性点に強く吸着している酸があることなどが考えられるが、原因はやはり解明できていない。実験結果は、酸の供給を止め、高温高压水を流しただけで収率が回復する傾向を示している。高温高压水を大量に供給することで触媒に吸着している酸を徐々に脱離させられ、収率を初期の収率まで回復できる可能性もある。それを実験によって確かめようと試みたのが Fig. 44 である。実験内容は Fig. 43 と同じであるが、酸濃度をゼロにしてからもいくつかサンプリングを行い、高温高压水によってどれだけ収率が回復するかを見た。その結果、サンプリングしたデータ範囲では、水のための供給によって収率は回復したが、初期の収率までは回復しなかった。しかし、データ数が少ないことから、詳細は明らかにできていない。水によって徐々に収率が回復していることから、このまま継続することで収率が回復する可能性もあるが、水だけでは初期の収率に戻らない可能性も考えられる。しかしこの収率の回復傾向は、強く吸着した酸が徐々に脱離していることによると考えられる。温度が高く分子運動が活発な高温高压水中では、吸着物質は比較的脱離しやすいものと考えられるが、その環境下でも脱離せずに触媒表面に強く吸着している酸の存在が確認できた。さらに脱離させるためには、そのまま水を供給し続ける、または加熱や減圧の操作が効果的であると考えられる(一般的に吸着量は温度が高いほど、圧力が低いほど小さくなる)。これらの操作により表面に吸着している酸を全て脱離させても初期の収率まで回復しない場合、初期の収率－脱離後の収率 が触媒劣化による影響だと解析できそうである。また、脱離後の収率－回復前の収率 とすれば、強く吸着していた酸が影響していた分を検討できそうである。しかし、本研究の本来の目的は塩基性質を評価することであるため、被毒からの回復現象については深い検討は行わないこととした。一方で、脱離しにくい酸というのは、強い塩基強度に吸着している酸である可能性が高い。脱離しやすさ・脱離しにくさは TPD 測定による塩基強度の検討にも利用されている性質である。そのため、この「脱離しにくい酸」を検討することで、高温高压水中でも TPD のような方法で塩基強度の検討ができる可能性もある。

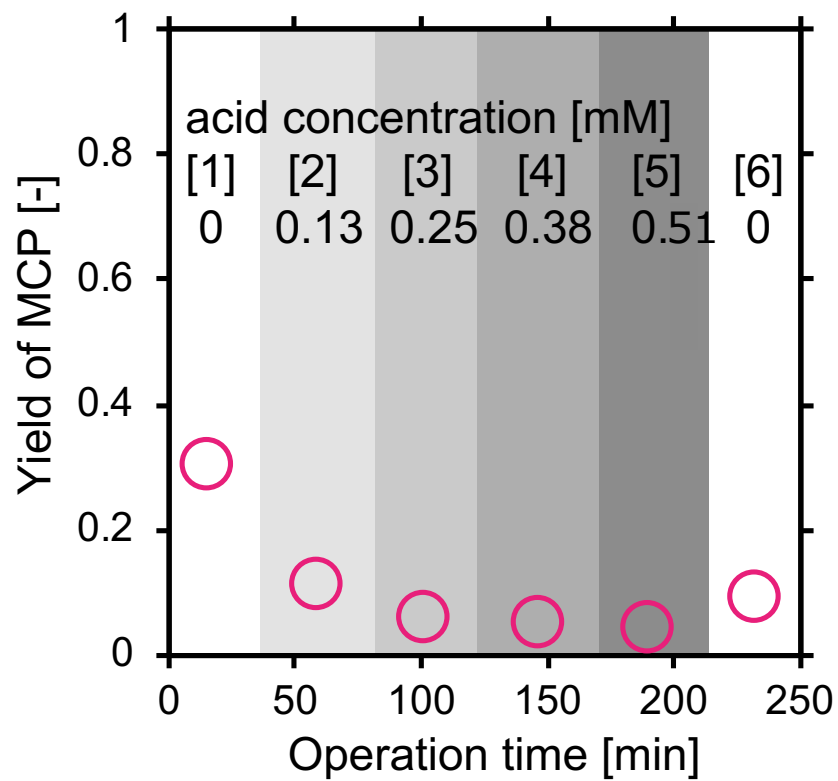


Fig. 43 MCP 収率の運転時間および酸濃度依存性（被毒物質：安息香酸）

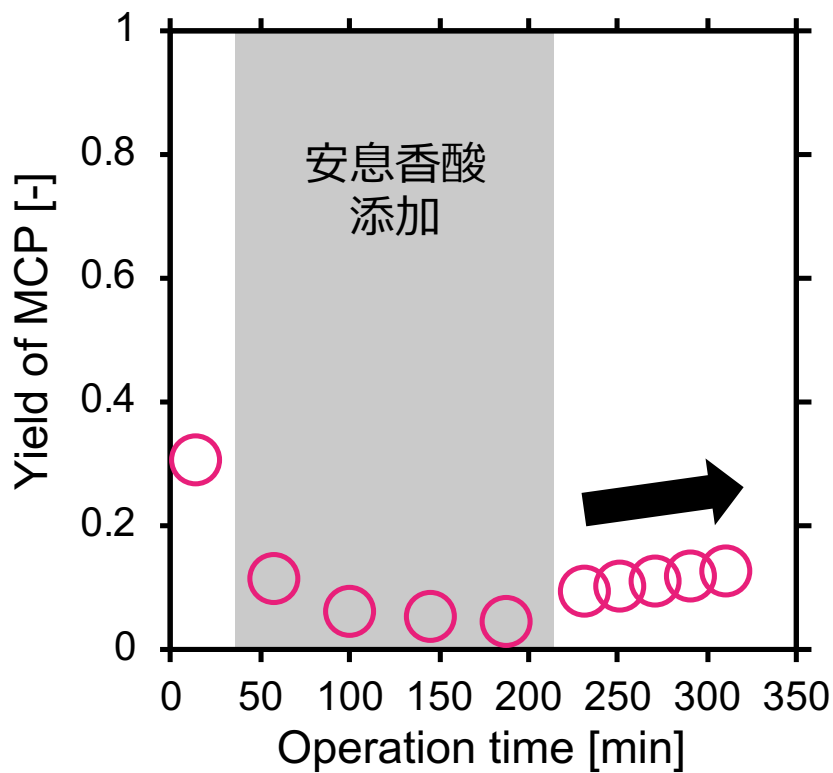


Fig. 44 被毒した触媒が高温高圧水処理によって活性を取り戻す様子

5.2.3 触媒効果の添加酸濃度依存性

Fig. 45 と Fig. 46 に酢酸と安息香酸を被毒物質とした時の、触媒効果(=MCP 収率)の添加酸濃度依存性を示した(実験データは 5.2.1 と 5.2.2 のもの)。横軸が酸濃度、縦軸が MCP 収率である。どちらの条件も、酸濃度が高まるにつれ MCP 収率は低下した。また、酸添加条件から濃度ゼロの条件に戻した際に収率が少し回復すること、初期の収率まで回復しないことなどは酢酸と安息香酸で共通した。

4 章でも少し触れたが、酸を添加していない条件(酸濃度ゼロの条件)は触媒効果に差が無いはずである。しかし、本反応系においても濃度ゼロの点は酢酸条件と安息香酸条件で一致しなかった。しかし、反応後の濃度ゼロの点はほぼ同じ MCP 収率を示すことから、運転時間によって $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が安定するポイントがあるのだと考えられる。最初の濃度ゼロの点は、Langmuir 吸着モデル式を用いた解析の際に全てのプロットの基準となる(基準との差分を計算に用いる)ため、誤差があるとその後の解析に大きく影響する。そのため、誤差を可能な限り小さくして実験データを得ることが望ましい。そこで、反応中の触媒の変化を最小限に抑えるため、今後は触媒の前処理を行ってから実験に用いることを検討した。5.3 節以降は前処理後の触媒を用いて実験を行うこととする。

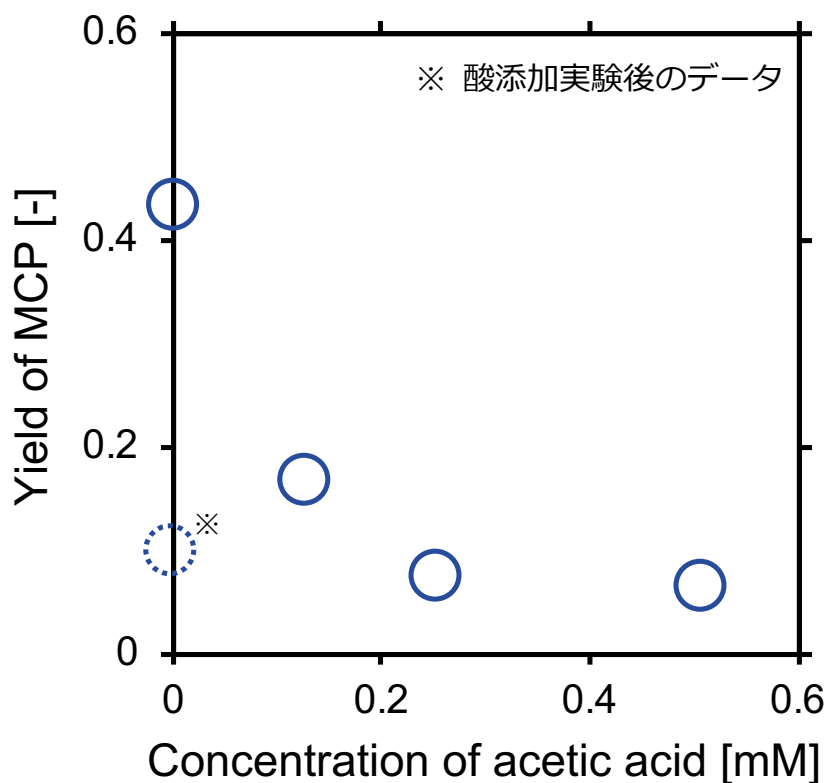


Fig. 45 MCP 収率の添加酸濃度依存性 (被毒物質: 酢酸)

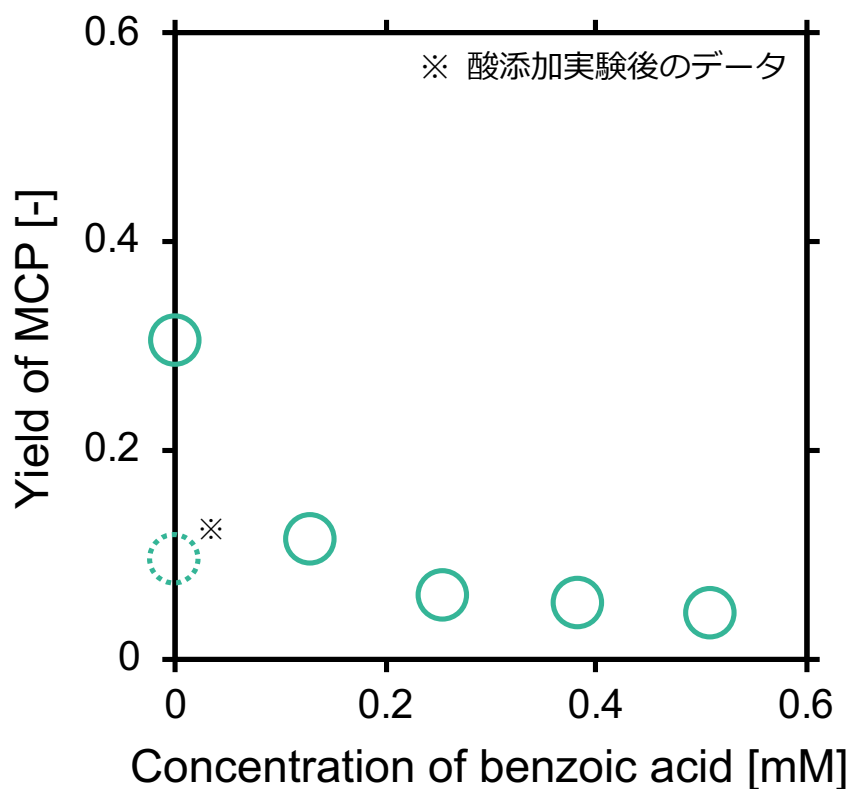


Fig. 46 MCP 収率の添加酸濃度依存性（被毒物質：安息香酸）

5.3 固体触媒を用いたアセトニルアセトン環化反応(触媒前処理後)

実験誤差を小さくするため、触媒の前処理を実施してから実験に用いた。その結果を以下にまとめる。3章の比表面積の検討で既知の通り、400°Cの高温高压水で3時間処理を行えば比表面積はそれ以上変化しなかった。そのため、前処理条件を400°C、3時間以上とした固体触媒を実験に用いた。一方、触媒性質を検討する本研究は将来的に、水の物性変化が与える影響などを検討するため、それに適した実験条件を設定し直した。亜臨界条件では圧力によって水の物性値が大きく変化しないことや、温度・圧力の誤差が水の物性に大きく影響しない反応条件がより好ましい理由から、超臨界条件下での実験に変更している。

5.3.1 触媒効果の添加酸濃度依存性

Fig. 47 に酢酸を被毒物質とした時の MCP 生成反応速度の添加酸濃度依存性を示した。実験条件は以下に示す通りである。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 25 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 5.00 mM (仕込み濃度 30.1 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.13, 0.25, 0.38, 0.51 mM (仕込み濃度 3.04 mM)

総流量: 1.5 mL/min

触媒重量: 1.37 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $2.45 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

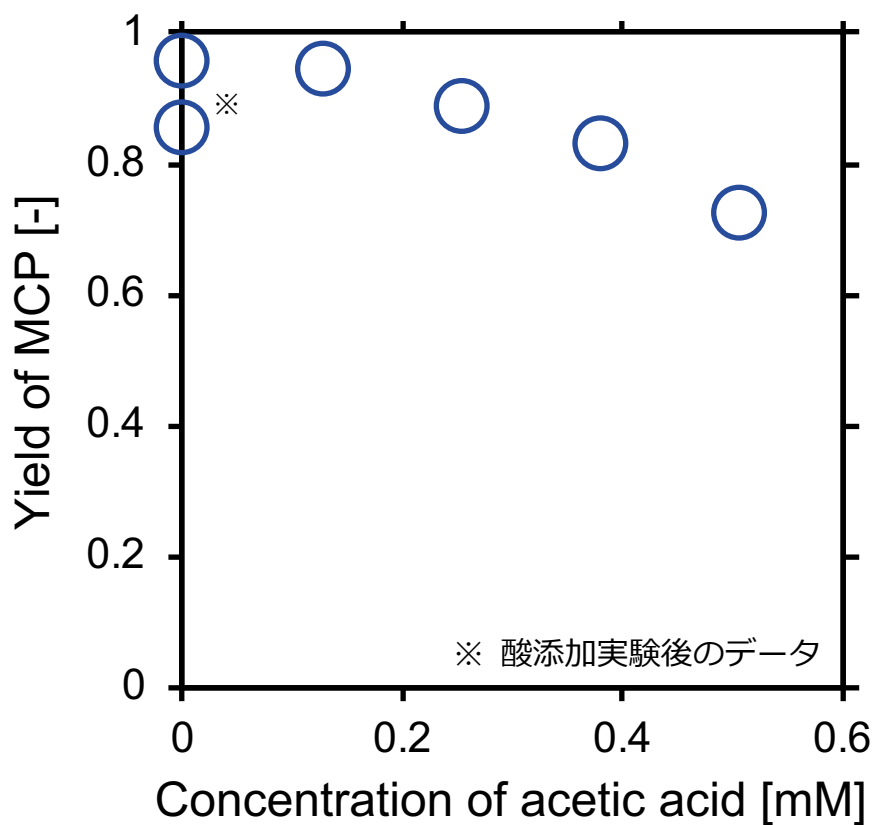


Fig. 47 MCP 収率の酢酸濃度依存性(380°C, 25 MPa)

Fig. 47 の実験では、上記の実験条件では最大(酸添加なしの条件)転化率が 0.97 となった。転化率が高く、速度定数の解析に誤差が生じやすい実験条件だったため、この条件で実験を行うことは中断された。超臨界水中ではアセトニルアセトンの反応は非常に高速であることが判明した。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 5.00 mM (仕込み濃度 30.1 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 0.96 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $1.77 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

その後、触媒管体積を小さくし、上記の反応条件で試験的に触媒量を減らした実験を行ったところ、0.59 という転化率が得られた。触媒量を減らすことで、転化率の問題は解決した。また、流量もやや高くした。

次ページの Fig. 48 には、前処理の効果を確認するため、5.2 節で検討した条件と近い条件で実験した際の MCP 収率の酢酸濃度依存性を示した。5.2 節の実験と異なるのは、触媒前処理の有無である。前処理を行った触媒は、高温高压水中にさらされた時間が多いため、前処理を行わない触媒よりも比表面積が小さい。そのため、前処理した触媒を用いたこの実験結果は 5.2 節での結果よりも収率は低下し、反応も遅くなると予想されたが、実際は 5.2 節での検討の際よりも収率が高く、反応も速かった。これは前処理の効果だと考えられるが、比表面積は低下しているので、比表面積の低下以外にも触媒の活性に関与しているパラメータがある可能性がある。水で長時間処理したことで表面が水の影響を受け変化した可能性もあるが、定かではない。いずれにしても、触媒は前処理を行ってから使用するほうが比表面積は安定するため、正確な検討には前処理済みの触媒を使用するのが望ましいと考え、今後も前処理済み触媒の使用を継続することとした。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 5.00 mM (仕込み濃度 30.0 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.13, 0.16, 0.25, 0.38, 0.51 mM (仕込み濃度 3.04 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 1.36 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $2.53 \times 10^4 \text{ kg s/m}^3$

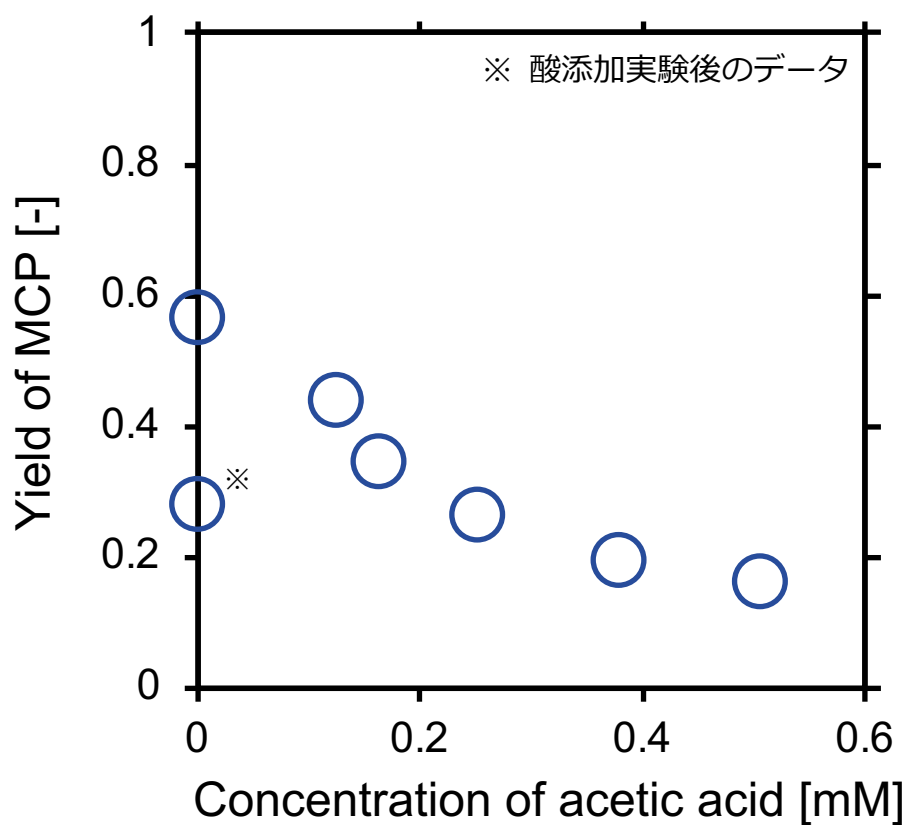


Fig. 48 MCP 収率の酢酸濃度依存性(5.2 節の検討と同条件)

実験条件が確定したところで、反応速度の酢酸と安息香酸の添加濃度依存性の検討を本格的に実施した結果をそれぞれ Fig. 49、Fig. 50 に示した。実験条件はそれぞれ下記の通りで、横軸はそれぞれの酸の添加濃度、縦軸は反応速度定数である。反応速度定数は、本反応が一次反応であるとして算出している。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 5.22 mM (仕込み濃度 31.34 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.13, 0.16, 0.25, 0.37, 0.49 mM (仕込み濃度 2.94 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 0.36 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $4.83 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$

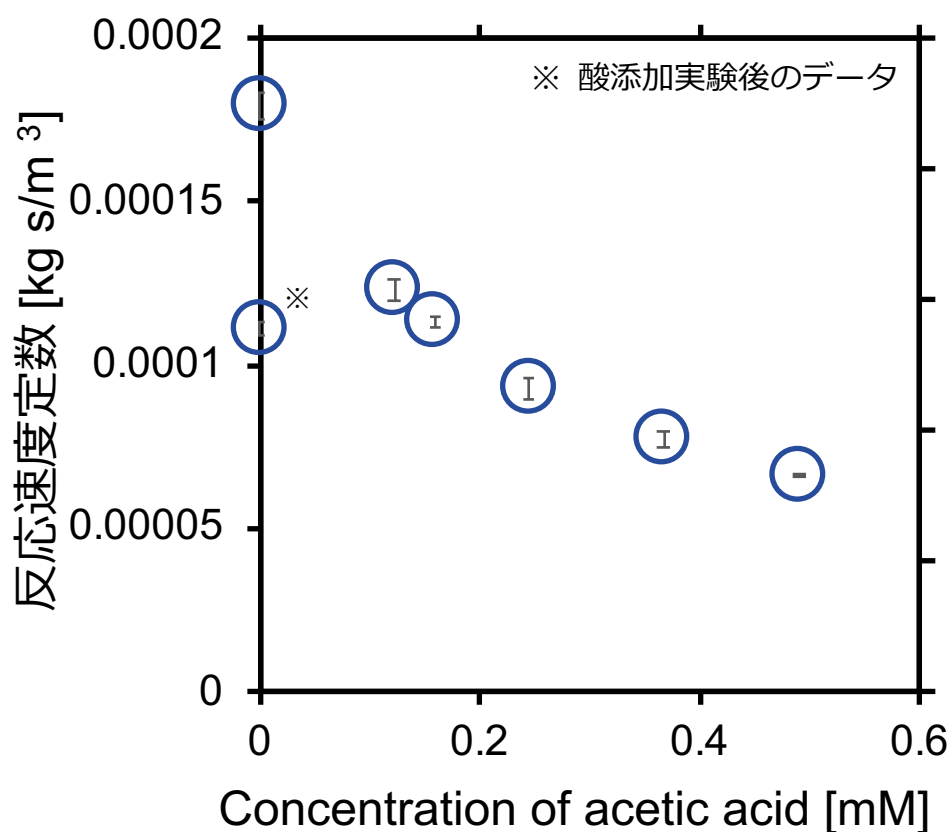


Fig. 49 反応速度定数の酢酸添加濃度依存性(380°C, 30 MPa)

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 4.91 mM (仕込み濃度 29.5 mM)

触媒管内安息香酸濃度: 0.13, 0.17, 0.27, 0.40, 0.53 mM (仕込み濃度 3.18 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 0.35 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $4.64 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$

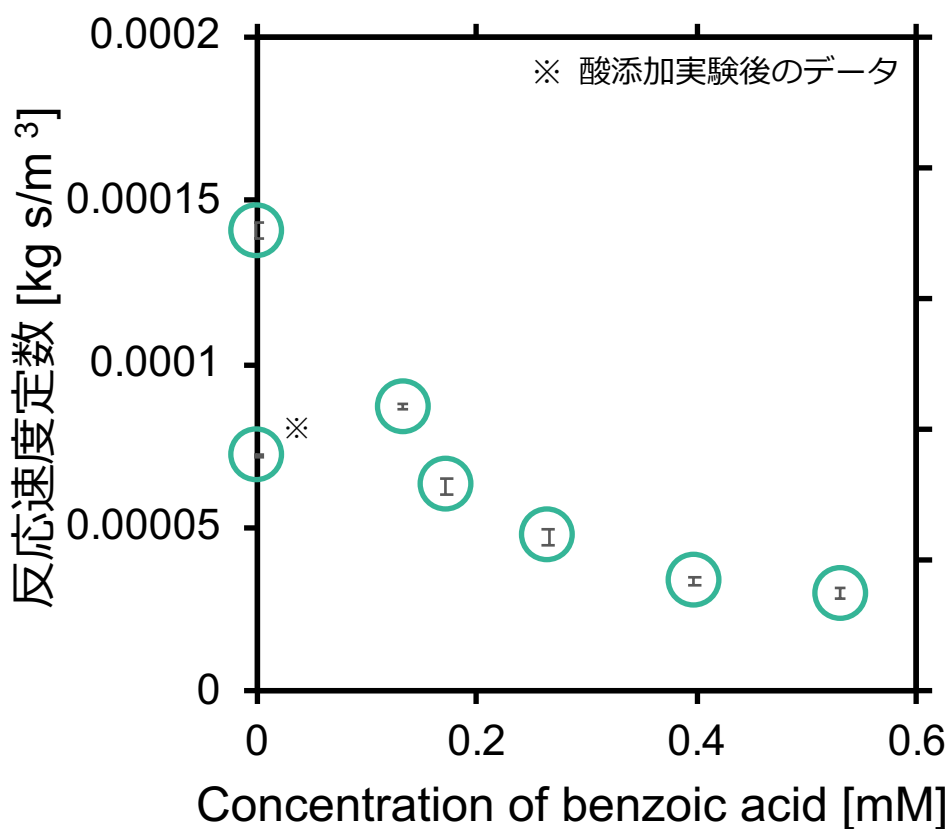


Fig. 50 反応速度定数の安息香酸濃度依存性(380°C, 30 MPa)

以前実施した条件での検討と同様に、酢酸と安息香酸の添加の条件両方で、添加酸濃度の増大に伴い反応速度定数の低下が確認された。被毒によって反応速度が低下する現象はこれまで本研究で何度も確認されており、この傾向には再現性がある。被毒は確かに起こっていると考えられる。

しかし、前処理によって安定すると思われた濃度ゼロ時の反応速度(および収率)は、安定しなかった。これは毎回使用する触媒が異なることで発生する誤差である可能性がある。もしくは触媒保管中に吸着した CO₂ など何らかの分子が、高温高压水中での触媒活性に影響している可能性がある。しかし、明確な理由は解明できていない。

安息香酸と酢酸で反応速度定数の大小を比較すると、安息香酸の方が速度定数の低下が大きいことが分かる。これは、安息香酸の方が酢酸よりも表面へ多く吸着できることを示した可能性がある。これらの定量的な比較は後述する。

本条件のアセトニルアセトンの環化反応は、生成物が MCP のみであることと、濃度を変更した実験で反応速度がほとんど変化しなかった(5mM での検討では 0.000179 m³/kg s、0.5mM での検討では 0.000191 m³/kg s)ことから、一次反応であることが分かっているため、速度定数の算出には以下の式を用いている。

$$k = \frac{-\ln(1 - Y)}{W/F} \quad \dots (5.1)$$

(k: 反応速度定数[m³/kg s], Y: MCP 収率[-], W/F: [kg s/m³])

なお、濃度を変更した実験の結果は **Fig. 51** に示した。実験条件は下記の通りである。酢酸添加濃度の大小と収率の大小が他の実験データと異なるが、これは分析の問題で、誤差だと考えられる。反応液の分析は GC/FID で行っているが、低濃度条件の実験では反応物・生成物の濃度が小さかったため検出ピークも小さく、定量性が良くなかったことが原因として考えられる。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 0.587 mM (仕込み濃度 3.52 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.12, 0.16, 0.50 mM (仕込み濃度 2.99 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 0.38 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $4.64 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$

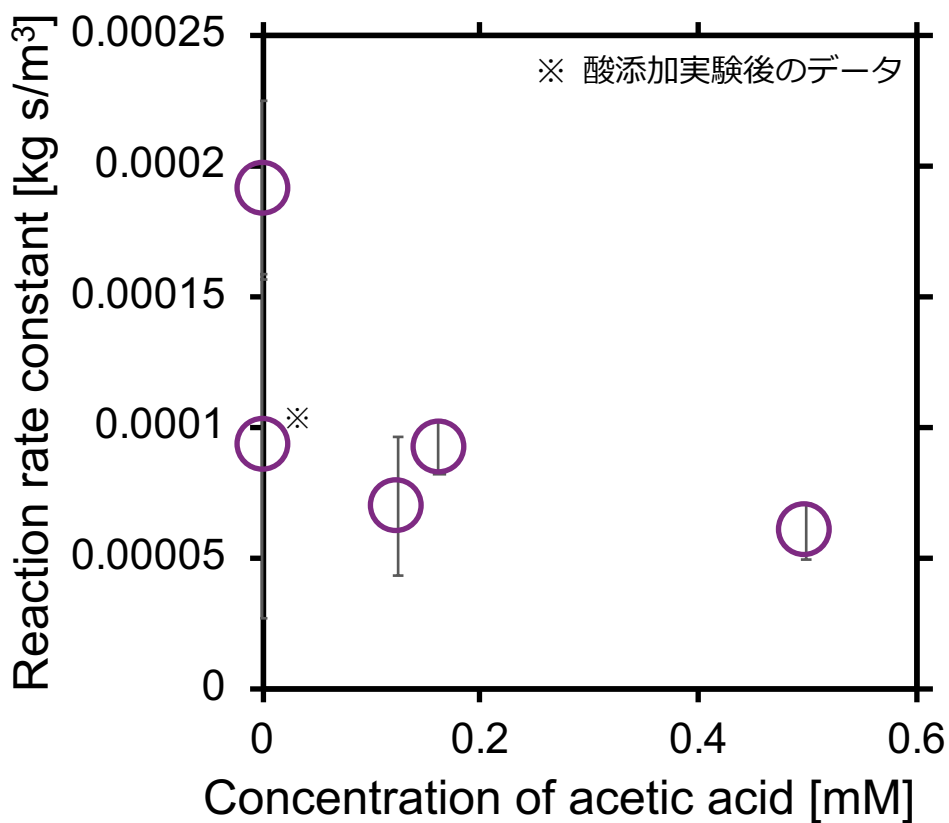


Fig. 51 反応速度定数の酢酸濃度依存性(反応基質濃度 0.6 mM での検討)

5.3.2 高濃度領域での酸添加実験

添加酸濃度の高濃度側で反応速度がどのように変化するかを調査することで酸の吸着機構に関する知見が得られることを期待し、酢酸添加条件について高い酸濃度での実験を行った。**Fig. 52** には、この条件の際の MCP 収率の酢酸濃度依存性を示した。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトン濃度: 4.98 mM (仕込み濃度 29.9 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.49, 0.64, 0.79, 0.94 mM (仕込み濃度 11.8 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 0.37 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $5.00 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$

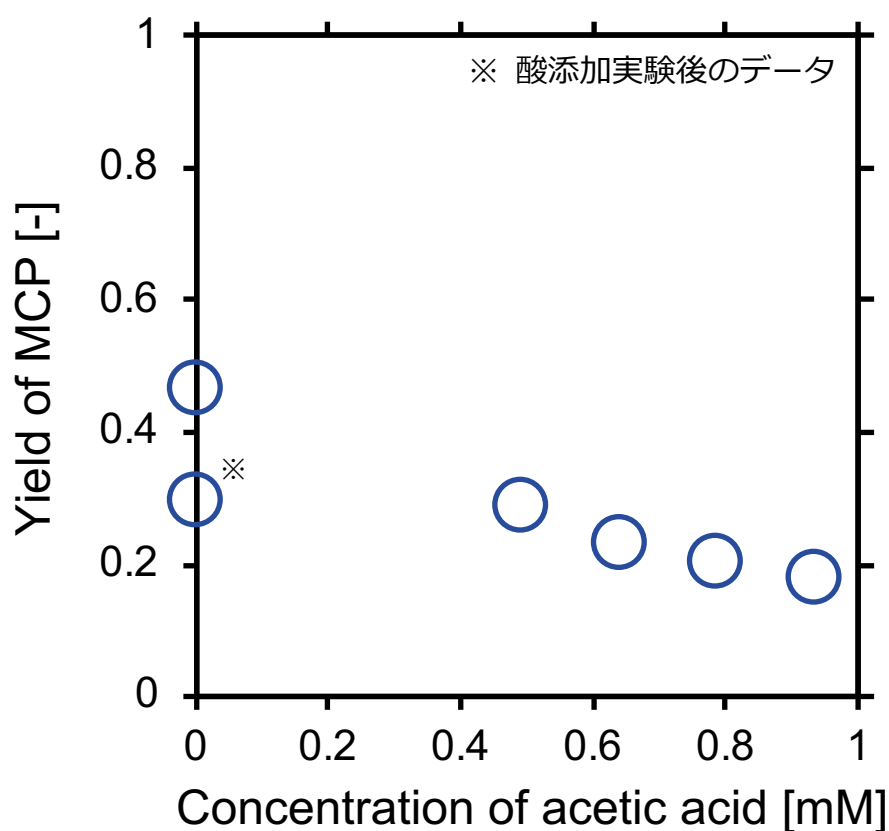


Fig. 52 MCP 収率の酢酸濃度依存性(高濃度側での検討)

より高濃度の酸を添加しても、酸濃度によって収率が低下する傾向は同じだった。そして今回の濃度範囲は、反応が全く進行しないほど酸が活性点を覆っている様子はなかった。

検討した濃度領域を分かりやすくするために、Fig. 49 の実験結果と Fig. 52 のデータを併せて表記したものが Fig. 53 である。リファレンスとして、供給濃度 0.5 mM の点を低濃度側の実験の際と高濃度側の実験の際とで 2 つ用意した。この 0.5 mM のデータ 2 つは反応速度定数がほぼ一致した。一方、濃度ゼロ条件でのデータは揃わなかった。しかし、濃度ゼロ以外の条件のデータだけに注目すると、反応速度は酸濃度の増大に伴って緩やかに減少していることが分かる。酸の添加によって活性が低下するものの、過剰な酸分子の供給により活性が全く無くなるわけではなく、供給濃度が高まるにつれ触媒活性に対する添加酸濃度の寄与が小さくなった。これは、表面塩基点には強度分布があり、酢酸によって被毒される塩基点の数は限られている可能性を示した。

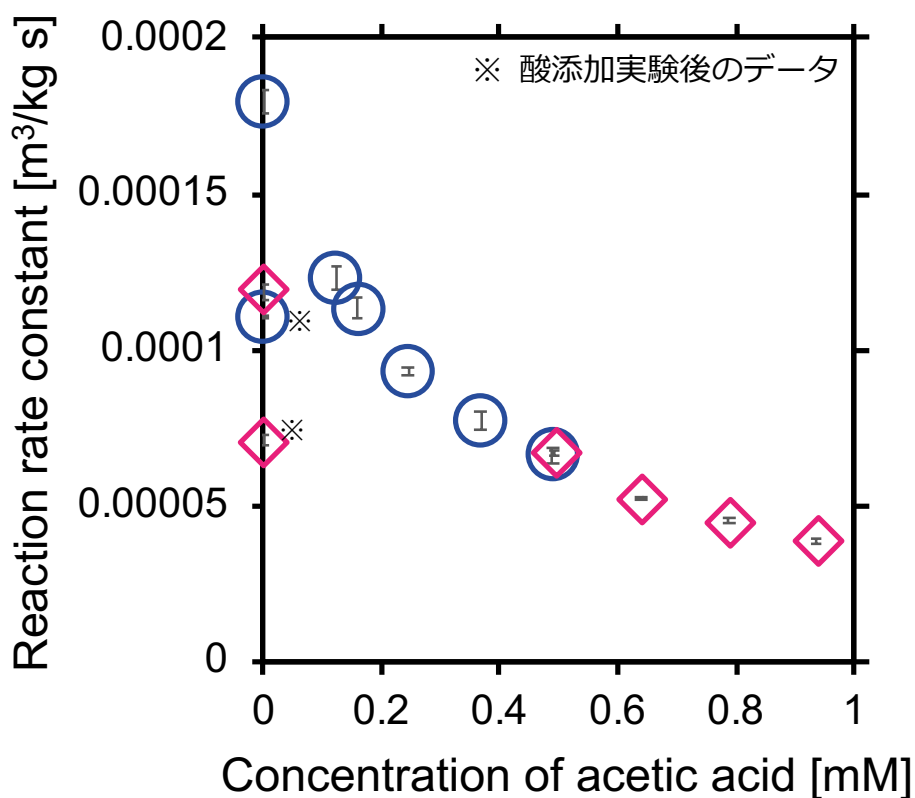


Fig. 53 反応速度定数の酢酸濃度依存性
(○:低濃度側の検討, ◇: 高濃度側の検討)

5.3.3 Langmuir 吸着モデル式を用いた解析

ベンズアミド加水分解での検討と同様に、Langmuir 吸着モデル式を用いた解析を行った。手法はほぼ同じであるが、本反応系では無触媒で反応が進行しなかったため、無触媒条件を考慮しなくて良い。

4 章での検討と同様の①と②の 2 つの仮定を用いる。①被毒による触媒反応速度の低下は表面に吸着した酸の量に比例すること、②飽和吸着量はその酸が塩基点に吸着しうる最大量つまり塩基点の量であること。酸濃度がゼロの時の反応速度定数 $k_{[1]}$ を基準として、触媒効果の低下を以下のように定義する。

$$\text{触媒効果の低下} = k_{[1]} - k \cdots (5.2)$$

(i は酸添加濃度の異なるサンプル、 $i = 2, 3, \dots$)

この触媒効果の減少は、酸の表面への吸着量に比例するとする(仮定①)。

$$\text{触媒効果の低下} = k_{[1]} - k_{[i]} \propto \cdots (5.3)$$

つまり触媒効果の低下を吸着量 W と比例定数 p を用いて以下のように示される。

$$\text{触媒効果の低下} = k_{[1]} - k_{[i]} = W \times p \cdots (5.4)$$

(p : 比例定数)

この触媒効果の低下を Langmuir 吸着モデル式の吸着量 W を用いて表すことで、横軸を平衡濃度の逆数、縦軸を触媒効果の低下の逆数としたグラフを描くことができ、その切片から塩基点の量を算出可能である。

5.3.4 塩基点の量の算出

5.3.3 に説明した方法で、塩基点の量の算出を行った。**Fig. 54** のように横軸を平衡濃度の逆数、縦軸を吸着量に比例する値(=触媒効果の低下)の逆数とするグラフを作成したことで、塩基点の量に関する情報が得られた。

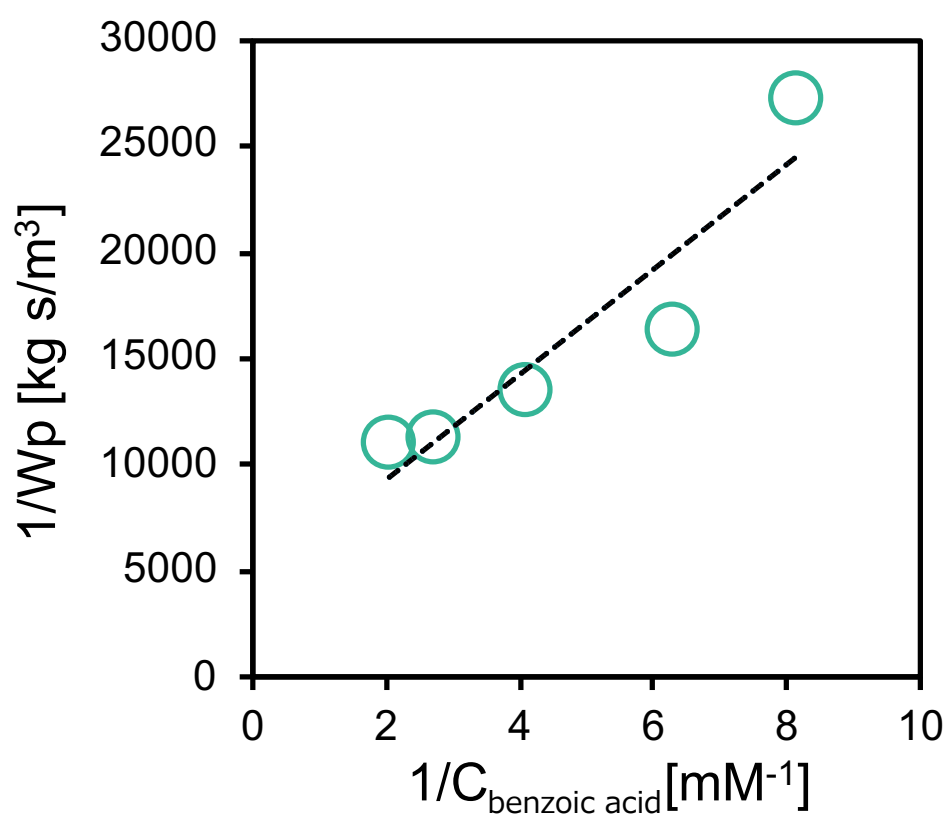
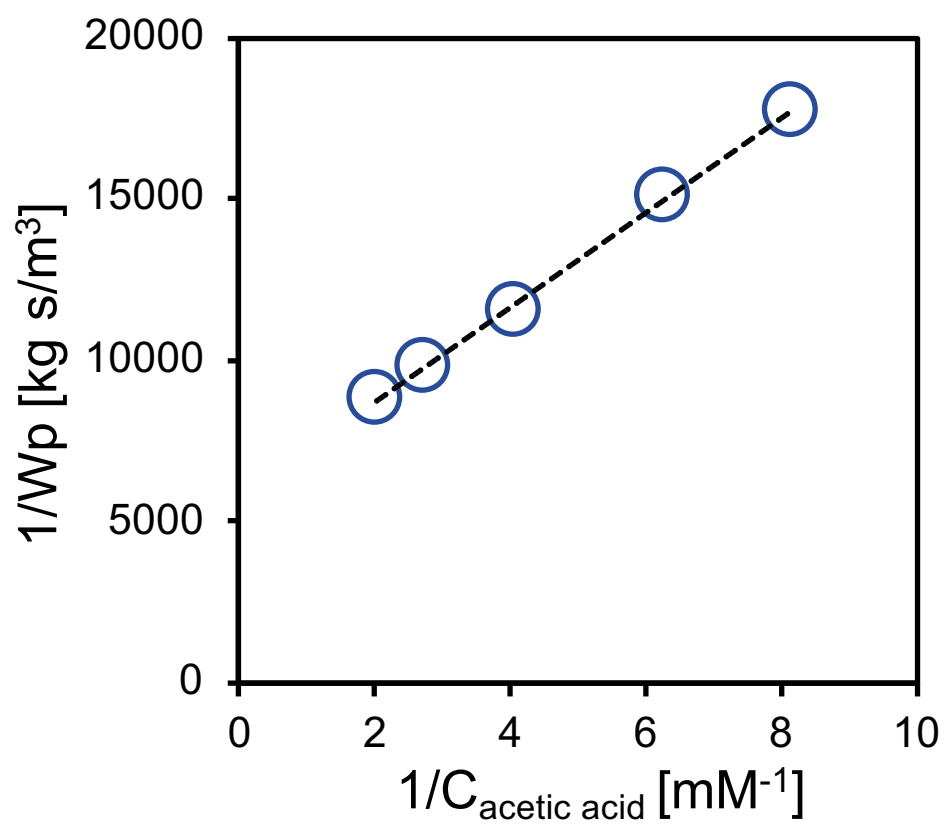


Fig. 54 Langmuir 吸着モデル式による解析(上: 酢酸添加, 下: 安息香酸添加)

なお、平衡濃度 C は実際の測定値ではないが、ベンズアミドの検討の際と同様に、十分量の酸供給ができていて、吸着平衡に達した後は触媒通過後の濃度は供給酸濃度と大幅に変化しないことを考え、供給濃度を平衡濃度として取り扱った。実験結果について、酢酸($R^2=0.999$)も安息香酸($R^2=0.871$)も決定係数は高く、Langmuir 吸着式に当てはまる吸着である可能性がある。おおむねプロットが直線に近似できている。塩基点の量(飽和吸着量)に比例すると考えられる切片の逆数は酢酸で 0.000173、安息香酸で 0.000227 だった。この値は厳密には添加した酸の吸着量では無いため、その数値は絶対的な塩基点の量を示さないが、大小関係の比較により塩基点の量に関する情報を抽出できると思われる。酢酸と安息香酸で数値を比較すると、安息香酸の方が酢酸よりも数値が大きかった。これは安息香酸の方が触媒表面に多く吸着できることを示している。その理由として、酸の強さが挙げられると考えられる。高温高压水中のそれぞれの酸強度を示す pK_a は、既往研究の測定結果によると酢酸の $pK_a = 7.24$ (379.9°C, 30.2 MPa)^[41]、安息香酸の $pK_a = 6.91$ (653.4 K, 30.0 MPa)^[32]である。酸強度の大小関係としては、常温や亜臨界条件と同様に安息香酸の方が大きい。強度の大きい酸は、弱い・強い塩基点に吸着できると考えられる。弱い塩基点には、弱い酸は吸着できず、強い酸のみ吸着可能である。つまり、酸強度の大きい安息香酸は相対的に弱い酢酸よりも吸着可能な塩基点が多いことから、吸着量が多い結果を示したと考えられる。このことから、酢酸よりも安息香酸の吸着が反応速度低下に影響しやすいことが Langmuir 式による解析で示された。これは、酢酸よりも安息香酸添加の条件で反応速度の低下が大きいことも説明できる結果となった。また、強度の異なる 2 種類の酸で吸着量が異なることは、高温高压水中で強度の異なる塩基点をそれぞれ定量することも可能と考えられる。本実験方法により、塩基点の量と強度の定量の 2 つの性質が検討できると示唆された。

5.3.5 高温焼成 $Mg(OH)_2$ 触媒を用いた検討

一般的には、触媒の焼成温度によって触媒の比表面積や塩基性強度は異なる^[42]。通常は触媒を調製する際に 600°Cでの焼成工程を経るが、今回は焼成温度を変更し、800°Cの高温で焼成した $Mg(OH)_2$ 触媒を用いた検討を行った。Fig. 55 に実験結果である反応速度定数の酢酸濃度依存性を示した。5.3.1 の Fig. 49 の結果(焼成温度 600°C、それ以外は同条件)と比較すると、添加酸による速度定数の低下は小さかった。Langmuir 吸着モデル式より算出した飽和吸着量に相当する値は 0.000116 であった。この値は 5.3.3 での結果よりも小さい。より高温での焼成では、比表面積が低下することや、塩基点の強さが変化することから、何が実験結果に影響しているのかは現段階では不明である。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 380°C

圧力: 30 MPa

触媒管内アセトニルアセトン濃度: 4.95 mM (仕込み濃度 29.7 mM)

触媒管内酢酸濃度: 0.12, 0.16, 0.24, 0.49 mM (仕込み濃度 2.92 mM)

総流量: 2.4 mL/min

触媒重量: 0.35 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$

触媒粒径: 0.3~0.5mm

$W/F(\text{Mg}(\text{OH})_2)$: $4.70 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$

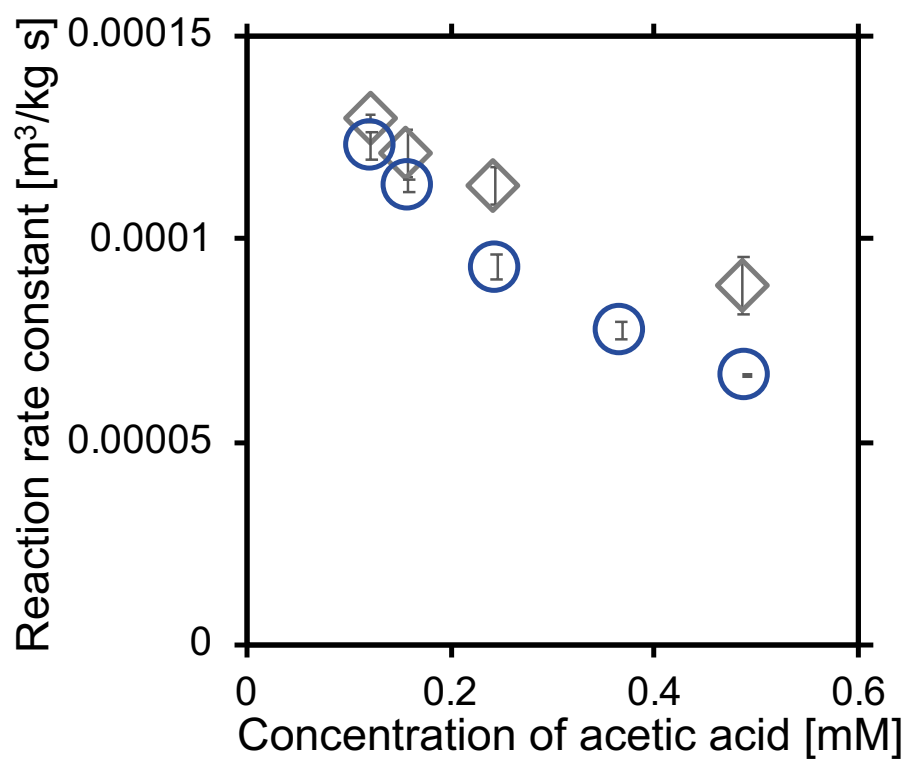


Fig. 55 反応速度定数の酢酸濃度依存性

(○: 600°C焼成触媒, ◇: 800°C焼成触媒)

5.3.6 プロトン濃度の関与

5.3.2～5.3.3 で既に記述済みの酢酸と安息香酸を用いた実験について、反応速度定数と添加酸濃度依存性のプロットをまとめると、**Fig. 56** のようになる。酢酸も安息香酸も、酸濃度の増加による反応速度定数の低下は徐々に緩やかになっている。そして酢酸も安息香酸も、反応速度定数がゼロもしくはある値に漸近していくように見える。もしこれがゼロにならない場合は、被毒物質が存在しても塩基点は完全に被毒されないことを示すと考えられる。前述した結果の解釈・解析は、酢酸と安息香酸の違いに注目したものであったが、ここからは酢酸と安息香酸が示したデータが同じことを示していると解釈した場合の考察を行う。

同濃度でも安息香酸の方が酢酸より速度の低下が大きいことから、水中のプロトン濃度が関与している可能性が挙げられる。そこで、高温高圧水中のプロトン濃度を計算し、反応速度定数のプロトン濃度依存性を **Fig. 57** にまとめた。酢酸と安息香酸のそれぞれの結果で、反応速度定数の違いはほとんど現れなかったことから、酢酸と安息香酸の添加によって見られた違いは、プロトン濃度の変化によるものと考えられる。よって、酸の添加によって触媒に作用するのは酸から解離したプロトンであることが示唆された。プロトンが触媒表面に吸着することで起こる被毒現象によって、反応の進行が妨げられている可能性が高い。

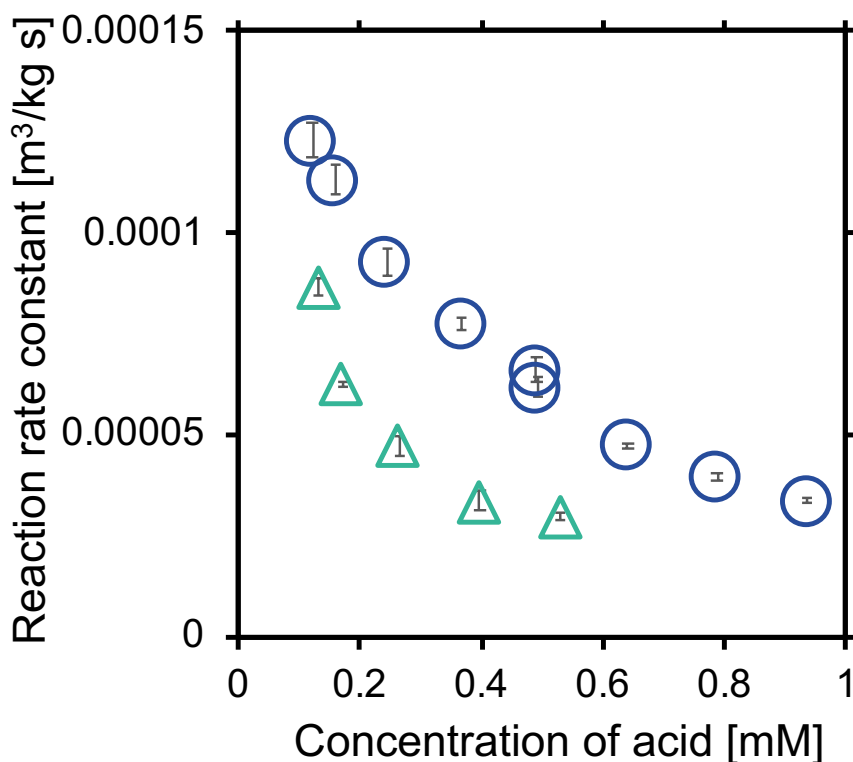


Fig. 56 反応速度定数の酸濃度依存性(○: 酢酸, △: 安息香酸)

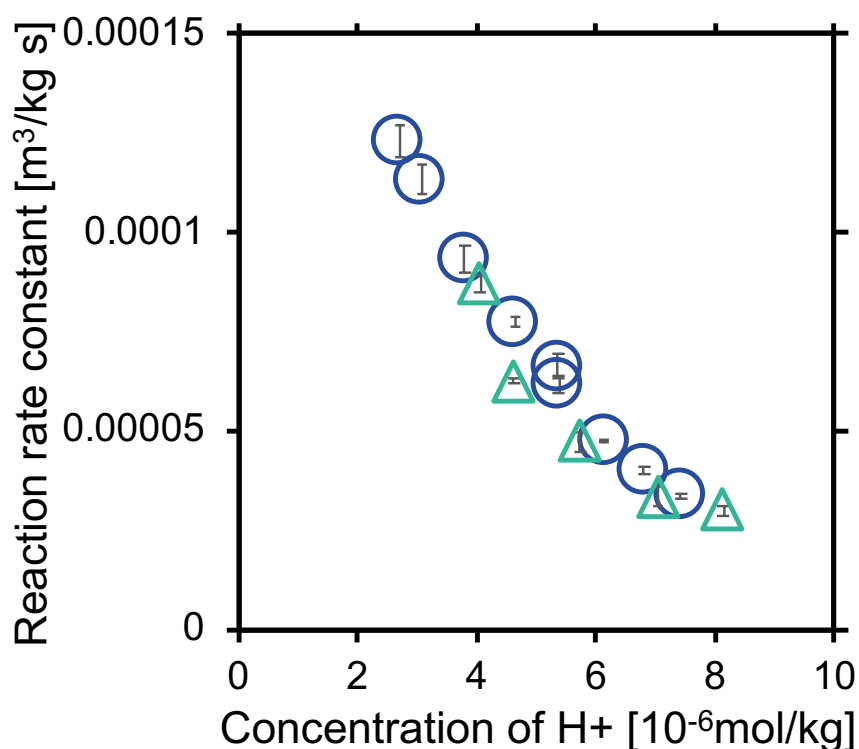


Fig. 57 反応速度定数のプロトン濃度依存性(○: 酢酸, △: 安息香酸)

5.3.7 Freundlich 式を用いた解析

プロトンによる被毒によって、触媒活性の低下が見られた。この現象を塩基性質と結びつける方法について記述する。触媒表面性質を調査する手法には吸着現象を利用するものが多く、一般的な分析手法である昇温脱離法(TPD)、ピリジン IR 法なども触媒表面と吸着質の間で起こる吸着現象を利用したものである。本研究で用いた実験方法も、プロトンが触媒表面に吸着するという意味では吸着現象を利用した方法だと言える。吸着モデル式を実験で得られたデータに適用するために、添加した酸は塩基点にのみ吸着している、被毒による触媒反応速度の低下は表面に吸着した酸の量に比例するとして解析を行った。吸着等温線を描くと、**Fig. 58** のようになった。横軸は酸濃度、縦軸は吸着量に比例すると考えられる反応速度の低下分である。この濃度範囲では、典型的な化学吸着で見られる I 型吸着等温線(IUPAC の分類)となった。吸着を説明するモデル式は各種存在するが、液相吸着にしばしば適用されるものとしては、Langmuir 式や Freundlich 式が有名である。本研究では、より決定係数の高い結果が得られた Freundlich 式を用いた解析を行った。参考として、それぞれの式を用いた際の決定係数の数値を **Table 17** に示した。解析には、変形した Freundlich 式を用いた。

$$n = aC^{\frac{1}{u}} \cdots (5.5)$$

$$\ln n = \ln a + \frac{1}{u} \ln C \cdots (5.6)$$

(n: 平衡吸着量, a: 吸着定数, u: 吸着定数, C: プロトン平衡濃度)

上記式を実験で得られたデータに適用するために、添加酸は塩基点にのみ吸着している、被毒による触媒反応速度の低下は表面に吸着した酸の量に比例するとして解析を行った。(5.6)式の平衡吸着量は、Langmuir 式での解析と同様に反応速度の低下×比例定数 p と考えられる。反応速度の低下分を n とすると、吸着量に比例する値は np と表現できるとする。焼成温度の異なる触媒での実験を解析した結果、**Fig. 59**、**Fig. 60** のようなプロットが得られた。横軸は $\ln C$ 、縦軸は吸着量に比例すると考えられる反応速度の低下分の対数値を示す。酸と触媒の親和力および吸着容量を示す a は、600°C 焼成では 1570、800°C 焼成では 11 という値を得た。これは 800°C 焼成触媒の方が塩基量が少ないことを示しており、比表面積の大小関係を考えると、この大小関係は妥当だと考えられる。酸と触媒の親和力の指標となる u は、600°C 焼成では 0.72、800°C 焼成では 1.03 という値を得た。これは 800°C 焼成触媒の方が酸との相互作用が強い、つまり塩基強度が強いことを示している可能性がある。より高温での焼成により MgO の塩基強度が高まったという報告もある^[42]。実験結果はこの傾向と一致している。これらの結果は、本実験方法が触媒表面の塩基量と塩基強度の定量指標を算出する方法であることの妥当性を持っている可能性を示したと考えられる。

しかしながら、600°C 焼成の触媒のデータは高濃度域まで検討できているため、定量性は高いと考えられるが、800°C 焼成の触媒のデータは点数が少ない。800°C 焼成のデータについては、高濃度域での検討を行うことでより正確に吸着定数を算出できると考えられる。一方 600°C 焼成触媒については、データ点数が多かったものの吸着式の直線に適切に近似できたかという点、実際はやや曲線を描いており、実験結果を説明する最適な解析方法が今回の検討で示されたとは言い難い部分もある。実験結果と吸着式から算出される吸着定数が示す正確な意味については、今後も検討していく必要があると思われる。

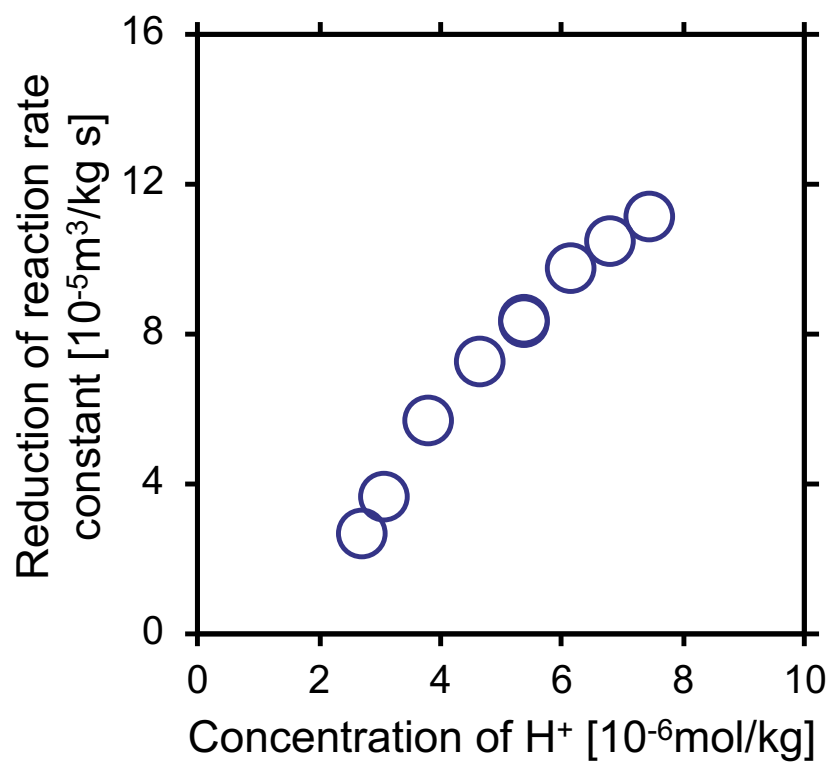


Fig. 58 吸着等温線(酢酸, 600°C焼成)

Table 17 Langmuir 式と Freundlich 式を用いた場合の決定係数の比較

被毒用の酸	焼成温度[°C]	吸着式	決定係数 R^2 [-]
酢酸	600	Langmuir	0.94
		Freundlich	0.96
	800	Langmuir	0.98
		Freundlich	0.99

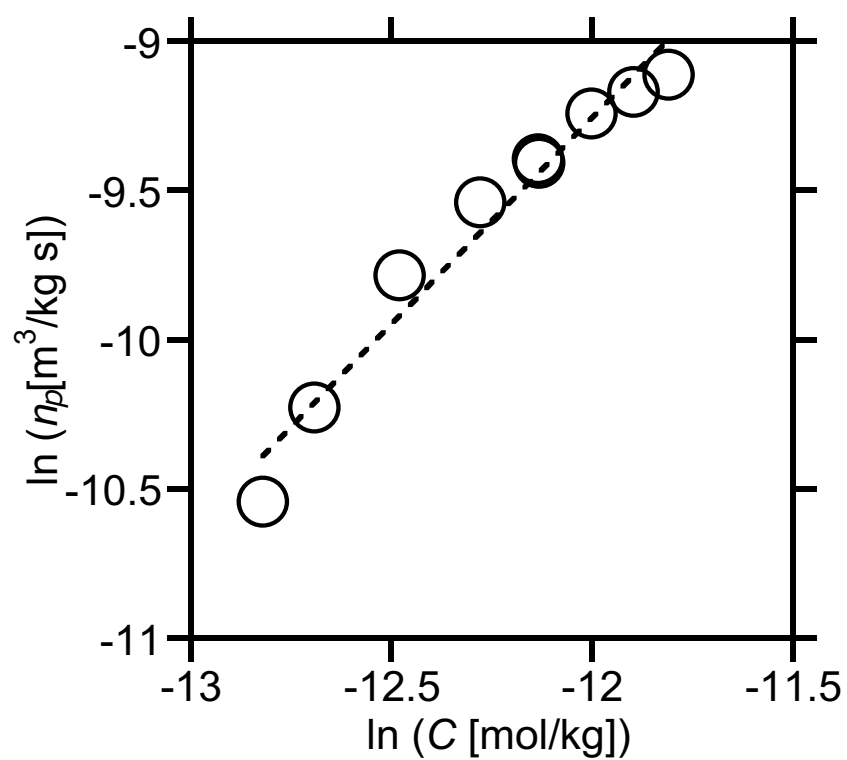


Fig. 59 Freundlich 吸着式による解析(酢酸, 600°C焼成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

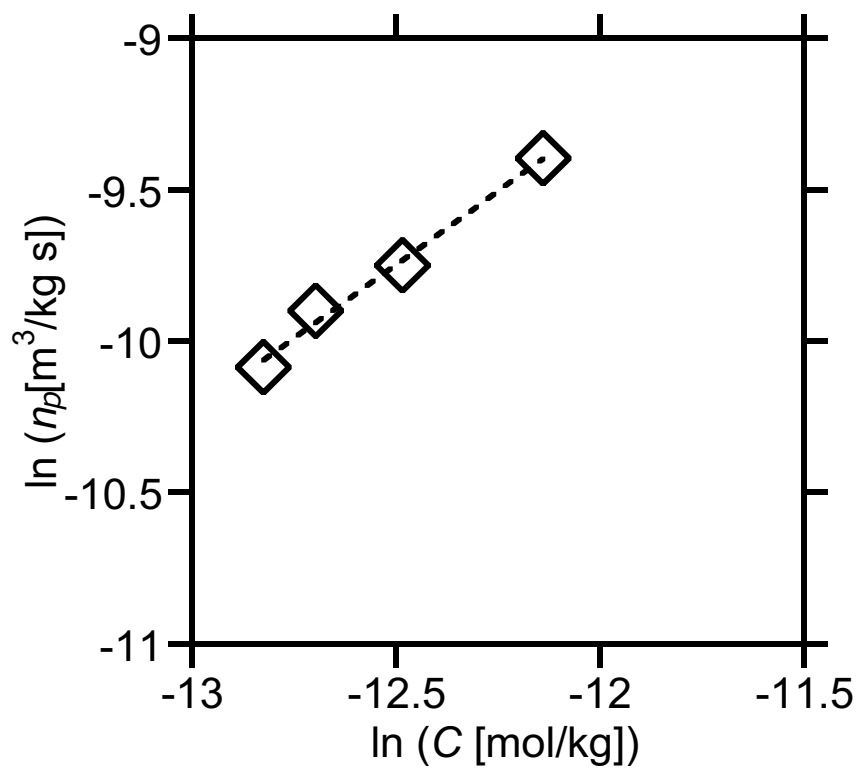


Fig. 60 Freundlich 吸着式による解析(酢酸, 800°C焼成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

5.3.8 触媒有効係数の検討

ベンズアミドでの検討で用いた解析とほぼ同じ方法を用いて、アセトニルアセトン環化反応においても触媒有効係数の検討を行なった。

(1) 触媒粒子外表面における物質移動過程

ここではアセトニルアセトンが触媒表面に拡散する過程に関して検討する。反応が定常状態の際には、高温高压水相と触媒表面との境膜でのアセトニルアセトン物質移動速度と見かけの反応速度が等しくなるため、

$$k_c a_m ([A]_b - [A]_s) = -r_A \quad \cdots (5.7)$$

(k_c : 物質移動係数[cm s⁻¹], a_m : 触媒質量当たりの外表面積[cm² g⁻¹],
[A]: アセトニルアセトン濃度[mol cm⁻³](下付き添え字 b,s はそれぞれバルクと表面),
 r_A : 見かけの反応速度[mol g⁻¹ s⁻¹])

が成立する。([A]_b-[A]_s)/[A]_b の値が数%以下であれば、境膜内の物質移動過程を無視できる。 a_m は触媒の外表面積で、触媒形状を球形とする時、

$$a_m = \frac{6}{d_p \rho_p} \quad \cdots (5.8)$$

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

である。 r_A は実験値であり、 k_c を算出できれば、粒子外表面で起こる拡散を評価可能である。 k_c は Sherwood 数の定義から、

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{Am}} \quad \cdots (5.9)$$

(Sh : Sherwood 数[-], D_{Am} : アセトニルアセトンの分子拡散係数[cm² s⁻¹])

と表現される。Sherwood 数については、Reynolds 数が 3~10000 の気相中・液相中において、Wakao らの相関式^[35]が成立することが分かっており、

$$Sh = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad \cdots (5.10)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Am}} \quad \cdots (5.11)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad \dots (5.12)$$

(Sc : Schmidt 数[-], Re : Reynolds 数[-], ρ : 流体密度[g cm⁻³],
 μ : 流体粘度[g cm⁻¹ s⁻¹], u : 線流速[cm s⁻¹])

と表される。以上の式により D_{Am} を求め、 k_c を計算した。高温高压水中でのアセトニルアセトンの拡散係数については、以下に示す手法を用いて計算した。アセトニルアセトン環化反応は 380°C、30 MPa で行われたが、これは超臨界条件であるので Einstein-Stokes 式を用いた手法で推算した。

$$D_{Am} = \frac{k_B T}{6 \pi \sigma_A \eta} \quad \dots (5.13)$$

(k_B : ボルツマン定数, σ_A : アセトニルアセトンの分子半径[Å], η : 溶媒粘度[cP])

上式からアセトニルアセトンの拡散係数を求める際に、推算した水の拡散係数と比較すると、よりよい精度で拡散係数を求められる^[36]。

$$\frac{D_{Am}}{D_w} = \frac{\sigma_w}{\sigma_A} \quad \dots (5.14)$$

(D_w : 水の自己拡散係数[cm² s⁻¹], σ_w : 水の分子半径,
 σ_A : アセトニルアセトンの分子半径)

この過程における拡散の影響は無視できることが多い。

(2) 触媒粒子内における物質移動過程

次に、触媒細孔内の物質移動過程について検討する。この検討は、Thiele 数、触媒有効係数 η を用いて行うものである。もし、反応速度がアセトニルアセトンに 1 次であれば、

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k \rho_p}{D_{eA}}} \quad \dots (5.15)$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad \dots (5.16)$$

(ϕ : Thiele 数[-], R : 触媒半径[cm], D_{eA} : アセトニルアセトン有効拡散係数[cm² s⁻¹])

と表される^[38]。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、

$$-r_p = \eta k[A] \quad \cdots (5.17)$$

と表される。 D_{eA} 算出のためのモデルは数種類存在するが、今回のように微小な粉体から形成される触媒粒子では、粉体自身がミクロ細孔を有し、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いる^[35]。有効拡散係数はミクロ孔(添え字 i)とマクロ孔(添え字 a)の領域に分割し、以下のように式が立てられる。

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_i^2 (1 + 3 \varepsilon_a)}{1 - \varepsilon_a} \frac{1}{\frac{1}{D_{KA}(r)} + \frac{1}{D_{Am}}} + \varepsilon_a^2 \frac{1}{\frac{1}{D_{KA}(r)} + \frac{1}{D_{Am}}} \quad \cdots (5.18)$$

(ε : 空隙率[-], D_{KA} : クヌッセン拡散係数[m² s⁻¹])

この式はマクロ孔、またはミ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る式である。今回使用した $Mg(OH)_2$ はミクロ孔のみを有すると仮定すれば、上式において $\varepsilon_a = 0$ として、

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_i}{\frac{1}{\varepsilon_i} \frac{1}{D_{KA}(r)} + \frac{1}{D_{Am}}} \quad \cdots (5.19)$$

と表される。そして空隙率 ε_i は触媒細孔体積 V_g と見かけ密度 ρ_p を用いて表現する。

$$\varepsilon_i = V_g \rho_p \quad \cdots (5.20)$$

(V_g : 細孔体積 [cm³ g⁻¹])

また、クヌッセン拡散係数 D_{KA} は、

$$D_{KA} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad \cdots (5.21)$$

(r_e : 細孔半径)

から計算が可能である。

本章の実験においても、触媒有効係数の算出を行い、本研究内の触媒は有効に使われている反応律速であるかどうかの確認を行った。**Table 18** は 380°C、30 MPa、被毒物質を酢酸とした実験でアセトニルアセトン環化反応を実施した際のデータを用いて触媒有効係数を算出した際に用いたデータである。この条件では、Thiele 数は 0.71、触媒有効係数は 0.79 であった。拡散の影響を少し受けているが、ほぼ反応が律速であると考えてもよいと思われる。より正確な反応速度定数の算出には触媒有効係数を考慮したデータ解析が必要であると考えられるが、今回は考慮せずに検討を行っている。

Table 18 触媒有効係数の算出に用いた条件

計算に必要な条件	数値
反応温度[°C]	380
反応圧力[MPa]	30
反応管内濃度[mol/L]	0.0050
触媒管直径[cm]	0.387
流量[mL/s]	0.0749
触媒粒径[cm]	0.04
Mg(OH) ₂ 真密度[g/cm ³]	2.36 ^[39]
細孔体積[cm ³ /g]	0.18 (測定値)
比表面積[m ² /g]	14.5 (測定値)
触媒充填量[g]	0.36 g
水の会合定数	2.6
標準沸点分子容[cm ³ /mol]	140.6 ^[40]
水分子半径[Å]	2.641
アセトニルアセトン分子半径[Å]※	6.42 ^[43]
アセトニルアセトン分子量	114.14

※Butyric acid ethyl ester の値で代用している

第 6 章 パルス注入式吸着実験装置を用いた検討

本章は前章までの内容と比較すると成果はほとんど無いが、実験方法としては大変興味深い内容であると思われる。今後の高温高圧水中での吸着現象について検討しようと考えている方々の役に立つ可能性があるため、本実験方法で得られた結果をここに記載する。

6.1 ペクレ数の算出

本実験で用いた反応器が PFR(押し出し流れ反応器)であることを確認することは重要である。管型反応器モデルで、反応器内で流れ方向の混合がない理想的条件が押し出し流れ条件である。PFR 性が低い場合、逆混合(back mixing)の影響が大きくなり、本実験において重要な保持時間が前後する可能性がある。ペクレ数は、移流・拡散の比率を表す無次元数で、PFR 性を評価するのに便利である。ペクレ数が小さいと拡散項が大きく、拡散支配の傾向を示す。ペクレ数はゼロのとき完全混合、無限大となるときには PFR 性が高いといえる。ペクレ数 Pe は以下の式で表現される。

$$Pe = \frac{Lu}{D} \quad \dots (6.1)$$

(L: 触媒管長さ, u : 線流速, D : 相互拡散係数)

本実験の条件($L = 0.1$ m, $u = 0.00142$ m/s, $D = 1.12 \times 10^{-8}$ m²/s)を用いると、ペクレ数 Pe は 1.26×10^4 となった。本実験で用いた反応器は PFR 性が高く、保持時間は触媒と吸着質の作用によってのみ前後することが確認された。

6.2 酸の注入による応答

実際に触媒管に酸物質を流す実験を行い、固体触媒への酸の吸着を観察した。

6.2.1 無触媒条件での注入酸の応答

無触媒条件での注入では、シャープなピークが得られた。**Fig. 61** は触媒管ではなく 1/16”SUS チューブを繋いで行った実験で見られたピークである。**Fig. 62** は触媒管に SUS304 製ビーズを充填した際の結果である。それぞれ縦軸は検出強度、横軸は経過時間を示す。実験条件は以下に示す通り。具体的な数値は **Table 19** と **Table 20** にまとめた。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

注入酸物質: 安息香酸

注入酸濃度: 10 mM

注入量: 20 μ L

流量: 1.0 mL/min

触媒: なし(1/16 in.チューブ, 肉厚 0.014 in.)

触媒重量: なし

検出波長: 215 nm

Table 19 流出時間とピーク面積(無触媒, 1/16"チューブ)

ピーク順番	流出時間[min]	ピーク面積[-]
1	7.0	272.88
2	7.1	262.34

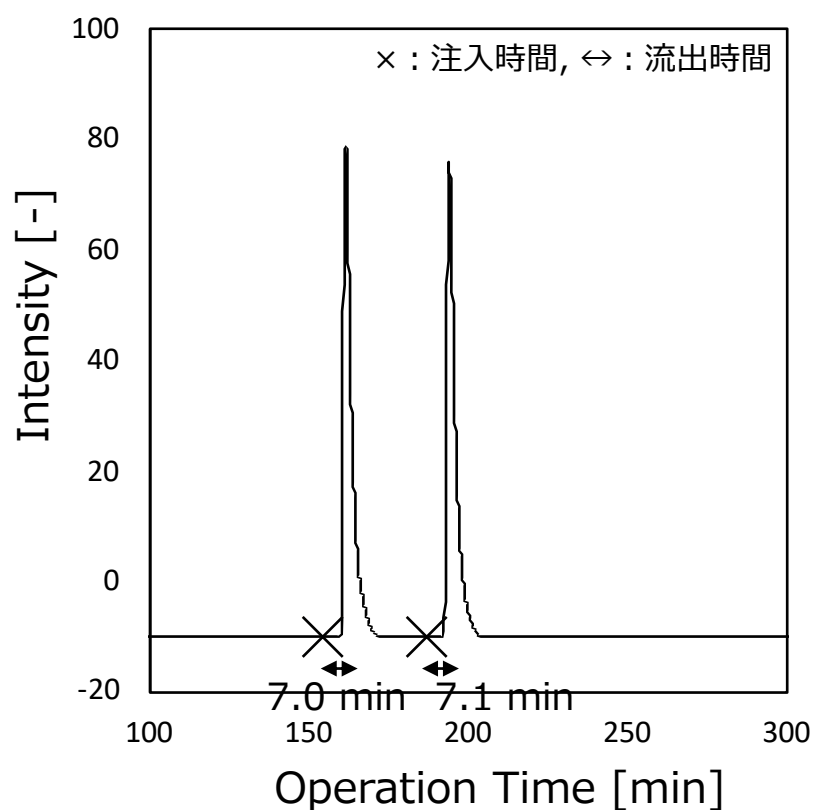


Fig. 61 UV 検出ピーク(無触媒, 1/16"チューブ)

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

注入酸物質: 安息香酸

注入酸濃度: 10 mM

注入量: 20 μ L

流量: 1.0 mL/min

触媒: なし(1/4", 肉厚 1.24 mm, 10 cm SUS316 チューブ)

触媒重量: SUS304 ビーズ

検出波長: 215 nm

Table 20 流出時間とピーク面積(無触媒, SUS304 ビーズ)

ピーク順番	流出時間[min]	ピーク面積[-]
1	7.8	302.18
2	7.8	310.46
3	7.1	303.74

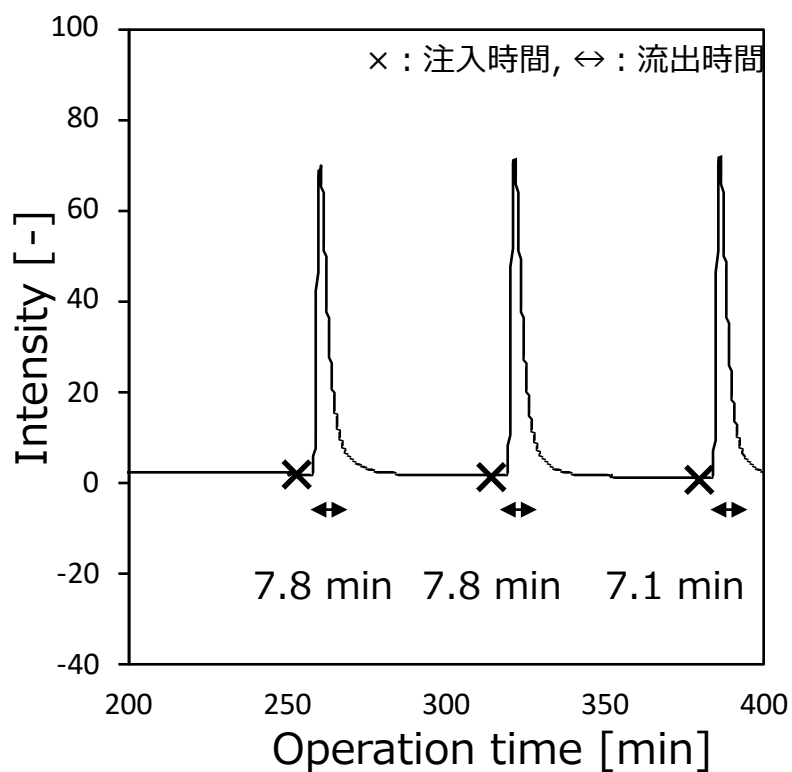


Fig. 62 UV 検出ピーク(無触媒, SUS304 ビーズ)

触媒管を用いていない条件(1/16"チューブのみ)、触媒管に SUS304 ビーズを充填した条件の両方で、シャープなピークが見られた。パルス注入に対し、応答のピークがややテーリングしているが、これは装置特性であるとみなす。また、ピーク形状と流出時間は異なる結果が得られたが、実際に固体触媒を充填させた実験は触媒管(1/4"チューブ)を用いた実験であるため、固体触媒条件と無触媒条件の比較をする際には触媒管を用いた検討と比較することとした。流出時間やピーク面積については、概ね再現性があると思われる。なお、ピーク面積を算出する際に用いたピークフィットには、Igor に実装されている ExpModGauss を用いている。

ここでは無触媒の 2 つの条件の結果を示したが、SUS304 ビーズについては、これが安息香酸を吸着する可能性を無視している。厳密に言えば、得られた結果は SUS304 表面への安息香酸の吸着現象を示している可能性もある。しかし、酸が全く吸着しない物質で、高温高压水中でも安定に存在可能なものが見つけれなかったため、SUS304 への酸の吸着は触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と比較して影響が小さいと考えることとした。

6.2.2 触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使用時の応答

Fig. 63 は、固体触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を触媒に充填してパルス注入実験を行った際の UV 検出ピークである。ピーク面積など具体的な数値は **Table 21** に示した。無触媒条件でのピークよりも流出時間が長く、ピークがブロード化した。これは、安息香酸と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の相互作用を示したものと思われる。注入した安息香酸が触媒表面に吸着し、その後徐々に脱離していったため、ピークがブロード化したと考えられる。この実験方法は、触媒と注入物質の相互作用を調査できる可能性がある。おそらく、塩基点の強度がより大きい触媒を用いる・酸強度の高い酸を用いる等の実験を行えば、触媒-吸着質間の相互作用は強くなると予想されるため、流出時間は長くなると考えられる。一方、相互作用の小さいものは流出時間は短くなると考えられる。そのため、流出時間からは活性点の強度という情報が得られると考えられる。しかし、この相互作用が酸塩基性質によるものであることを確認しなければならない。そのためには、異なる固体触媒を使用した実験や、固体表面に全く相互作用を持たない物質を注入した実験を通じて流出時間が変わるか等を確認すれば良いと考えられる。一方、ピーク面積からは吸着量や塩基点の量に関する情報が得られる可能性がある。今回、実験結果に見られた 3 つのピーク面積は単調減少した。この減少は誤差や検出器の性質である可能性も高いが、高温高压水にさらしたことで、触媒表面が安息香酸の吸着しやすい表面に変化したことを示している可能性もある。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 300°C

圧力: 25 MPa

注入酸物質: 安息香酸

注入酸濃度: 10 mM

注入量: 20 μ L

流量: 1.0 mL/min

触媒: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (1/4", 肉厚 1.24 mm, 10 cm SUS316 チューブ)

検出波長: 215 nm

Table 21 流出時間とピーク面積(触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 安息香酸)

ピーク順番	流出時間[min]	ピーク面積[-]
1	35.4	273.95
2	35.1	236.13
3	34.3	189.53

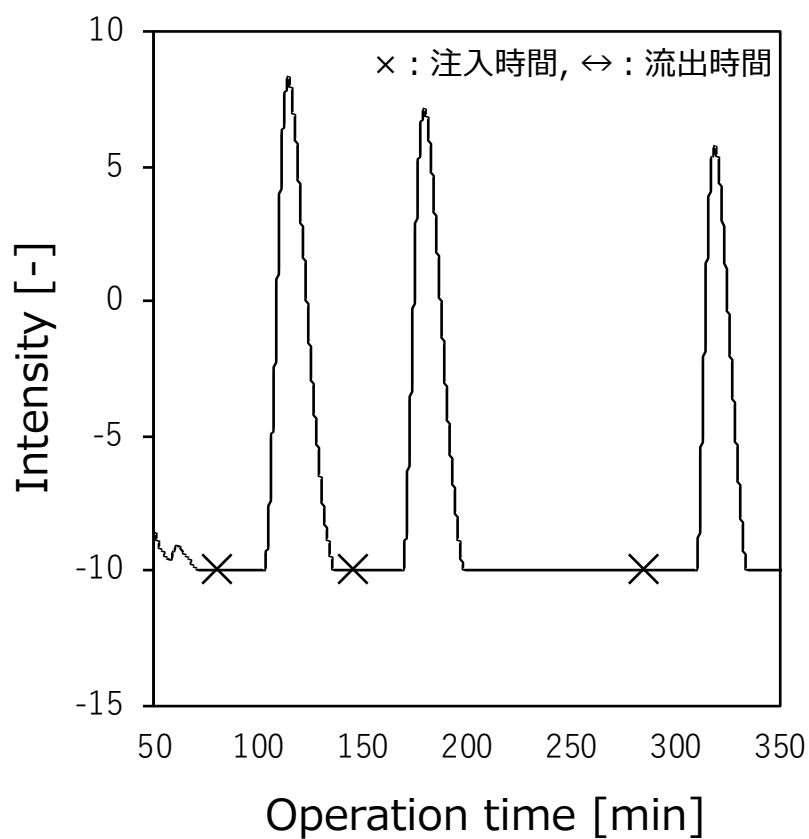


Fig. 63 UV 検出ピーク(触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 安息香酸)

6.2.3 ピーク面積の定量性

ピーク面積は塩基点の量(酸の吸着量)に関する情報を持っている可能性がある。ピーク面積の誤差が小さければ、より信頼性の高い定量ができると考えられる。

SUS304 ビーズを用いた無触媒条件での実験で、2種類の濃度の安息香酸を2回注入し、誤差の範囲を調査した。なお本実験は、装置の特性を確認するものであるため、高温で実験する必要はないため、常温下で行った。また、今回は安息香酸しか使用していないが、より幅広い化合物に対応できるよう検出波長を200 nmに変更して実験を行った。ピーク面積と流出時間のデータを **Table 22** に、UV 検出ピークを **Fig. 64** に示した。5 mM と 10 mM の安息香酸の注入では、それぞれ約 16、約 13 のピーク面積の違いが見られた。また、5 mM と 10 mM を比較し、面積が2倍になっているかを確認すると、2倍に近い値ではあるが、データ点数が少ないため、現段階では定量性の有無を議論できなかった。また、流出時間についてもばらつきが生じているため、実験方法の改良が必要である。

注意書きをしておく、流出時間が6.2.1での検討と異なるのは流速が異なるからである。流速を大きくした場合、検出器のベースラインの安定化が早く、実験がやりやすい。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 25°C

圧力: 25 MPa

注入酸物質: 安息香酸

注入酸濃度: 4.95, 9.90 mM

注入量: 20 μ L

流量: 2.0 mL/min

触媒: なし(1/4", 肉厚 1.24 mm, 10 cm SUS316 チューブ)

触媒重量: SUS304 ビーズ

検出波長: 200 nm

Table 22 流出時間とピーク面積(触媒なし, 安息香酸, 濃度 2 点)

ピーク順番	流出時間[min]	ピーク面積[-]
1 (4.95 mM)	5.2	260.78
2 (9.90 mM)	5.2	517.76
3 (4.95 mM)	5.2	276.28
4 (9.90 mM)	5.8	504.70

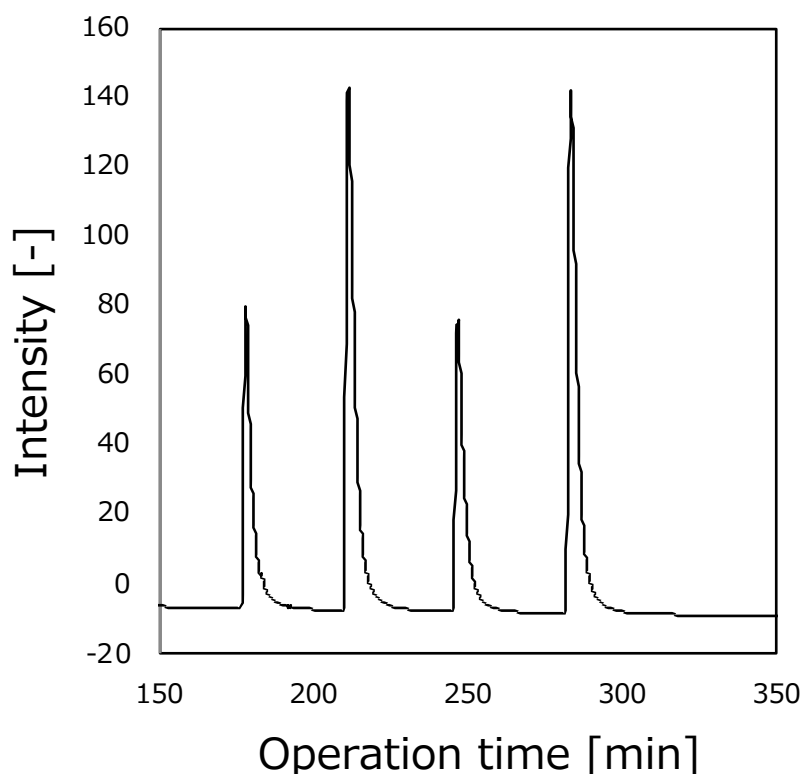


Fig. 64 UV 検出ピーク(触媒なし, 安息香酸, 濃度 2 点)

6.2.4 酢酸とプロピオン酸での検討

本実験方法は UV 検出器を用いているため、吸収をもち、高温高压水中で安定な化合物は理論上は全て本実験に使用することが可能である。異なる酸での検討として、高温高压水中で安定である 2 種類の酸(酢酸とプロピオン酸)を用いた実験について報告する。

酢酸については、安息香酸と同様に触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を触媒管に充填して実験を実施したことはあるが、ピークが検出できない問題があった。触媒に全て吸着してしまい検出部に到達しなかったか、一度吸着した後の脱離速度が遅くピークとして検出できなかった可能性が考えられる。原因は不明だが、根本的な問題で、酢酸の UV 吸収が弱すぎるために検出できなかった可能性がある。そこで検出波長と流速を変更し、より検出しやすい条件で酢酸とプロピオン酸のピークがそもそも検出可能かどうかを常温下での実験で確認した。Table 23 に流出時間とピーク面積をまとめた。Fig. 65 には UV ピークを示した。波長と流量を変更したことで、ピーク検出に成功した。安息香酸の場合は流出時間が 5~6 min だったが、酢酸とプロピオン酸のピークも 5~6 min の流出時間を示した。流出時間はそれぞればらつきがあるものの、物質による流出時間の差異は小さかったため、酸物質は SUS304 ビーズと相互作用せずに検出部へ

到達できていると考えられる。安息香酸と比較して酢酸とプロピオン酸のピークは小さく、特にプロピオン酸ではピーク面積の誤差が大きかった。検出波長は最適な条件で行っているため、ピーク面積を大きくし定量性を上げるには、より高濃度のサンプルを実験に使用することも考えなければならない。または、高温高圧水中で安定且つより吸収の強い酸性物質を探索し、その物質で実験を行う必要がある。しかしながら、ピークを検出できることが確認されたため、触媒管に触媒を充填した装置での実験を行い、安息香酸との保持時間の違いを議論することで、酸分子の違いによる表面への影響を検討できると考えられる。

(実験条件) 濃度と流量は常温常圧条件での値

温度: 25°C

圧力: 25 MPa

注入酸物質: 酢酸, プロピオン酸

注入酸濃度: 酢酸 10.6 m, プロピオン酸 8.31 mM

注入量: 20 μ L

流量: 2.0 mL/min

触媒: なし (1/4", 肉厚 1.24 mm, 10 cm SUS316 チューブ)

触媒重量: SUS304 ビーズ

検出波長: 200 nm

Table 23 流出時間とピーク面積(触媒なし, 酢酸とプロピオン酸)

ピーク順番	流出時間[min]	ピーク面積[-]
1 (酢酸)	4.9	7.4618
2 (酢酸)	5.7	7.1085
3 (酢酸)	5.0	6.4455
4 (プロピオン酸)	5.9	4.4595
5 (プロピオン酸)	6.0	2.6517

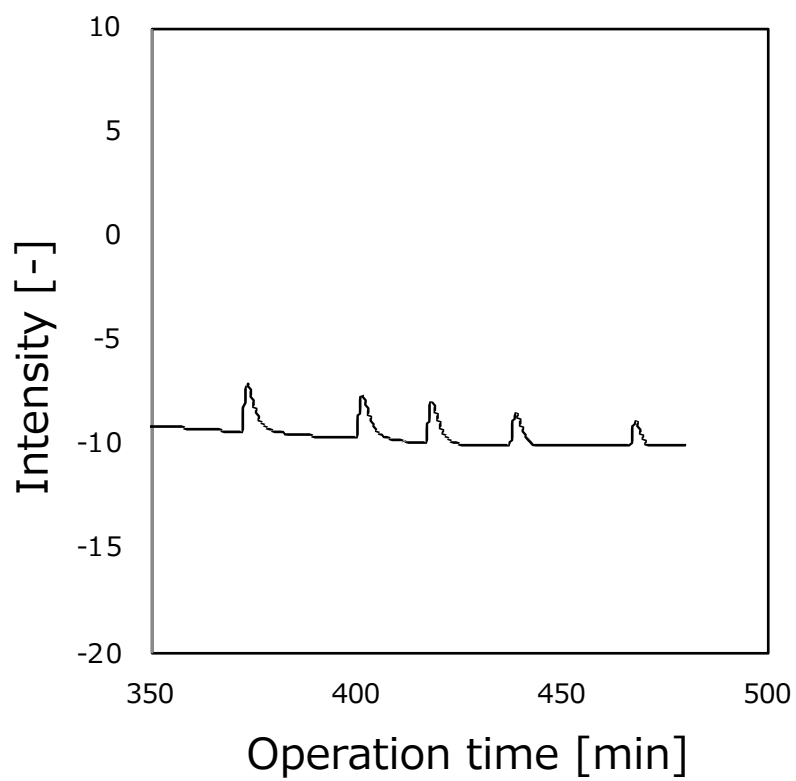


Fig. 65 UV 検出ピーク(触媒なし, 酢酸とプロピオン酸)

6.3 解析手法

本手法で得られたデータを用いて定量的に触媒表面性質を評価する解析手法の提案には至らなかった。

第7章 結言

本研究では、主に3つの実験方法を用いて、固体触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の表面塩基性質の評価手法を検討した。一番重要な知見が得られたのは、高温高压水中でアセトニルアセトンの環化反応をモデルとした固定床流通式反応器を用いた第5章の検討である。アセトニルアセトンの環化反応をモデル反応とし、固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の塩基点に酸が吸着する現象を用いて、反応条件下での表面性質評価手法の開発を行った。酸濃度の増大に伴い触媒反応速度は低下し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ がプロトンによって被毒されることを示した。また、実験データの定量的な解析手法として Freundlich 式を用いた検討を行った。反応速度の低下と添加酸濃度の関係を吸着モデル式によって結びつけた解析により、表面塩基点の量や強度に関する知見が得られることが示唆された。

近年の触媒研究は、実在に近い環境下で反応が進行する表面を直接観測するオペランド観測が重要視されるようになってきている^[44]。高温高压水中でも、その場でしか現れない触媒特性があるため、その場で触媒がどう作用するか調査が重要である。本研究では塩基触媒反応を取り上げたが、被毒物質として塩基分子を選択し同様の実験を行うことで、触媒の酸性質の評価にも応用可能だと考えられる。有機合成反応に重要な役割をもつ酸・塩基性質を高温高压水中という反応条件下で評価できる本手法は、水または反応条件が及ぼす固体触媒表面性質への影響を解明するための一助となると期待される。今後は、次のような実験を行うことで、更に研究が進むと考えられる。

・異なる触媒を用いた検討

本研究では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ についてのみ検討を行ったが、例えば高温高压水中でよく用いられる ZrO_2 や TiO_2 など異なる触媒を用いて同様の実験を行い、吸着モデル式の吸着定数を比較することで、高温高压水中の酸・塩基性質についての知見が得られると考えられる。例えば、高温高压水中ではどのような固体触媒で酸・塩基点の量が多く存在するか、水中でも強度が強い触媒はどれかなどが明らかになる可能性がある。この知見は高温高压水中で有機反応を行う際に重要な情報となる。

・溶媒の物性を変更した検討

反応条件を変更し水の物性を変更した検討を行うことにより、例えば同じ高温高压水中でも異なる触媒性質を示す等が分かれば、目的の反応を行うために何の触媒をどのような条件下で用いるのが最適かなどの情報が得られると考えられる。また、触媒表面への相互作用が水よりも弱いと考えられるアルコール溶媒などを併せて用いる実験を行うことで、水という溶媒が表面性質に及ぼす影響を詳細に検討できる可能性もある。

<参考文献>

- [1] 文部科学省 HP,
http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331584.htm
(最終閲覧 2018 年 11 月 19 日)
- [2] 御園生誠, 斉藤泰和, 触媒化学, 丸善 (2006)
- [3] 田部浩三, 触媒のはたらき, 化学同人 (1988)
- [4] Seiyama, T., Egashira, M., Sakamoto, T. & Aso, I. Oxidative dehydro-aromatization: II. Oxidation of propylene over binary oxide catalysts containing bismuth or tin. *J. Catal.* **24**, 76–81 (1972)
- [5] 東郷秀雄, 改訂 有機人名反応その仕組みとポイント, 講談社 (2011)
- [6] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 丸善 (2008)
- [7] Dong, C. *et al.* Study on antibacterial mechanism of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles. *Mater. Lett.* **134**, 286–289 (2014)
- [8] Seki, T., Kabashima, H., Akutsu, K., Tachikawa, H. & Hattori, H. Mixed Tishchenko Reaction over Solid Base Catalysts. *J. Catal.* **204**, 393–401 (2001)
- [9] Akutsu, K., Kabashima, H., Seki, T. & Hattori, H. Nitroaldol reaction over solid base catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **247**, 65–74 (2003)
- [10] Kabashima, H., Tsuji, H., Shibuya, T. & Hattori, H. Michael addition of nitromethane to α, β -unsaturated carbonyl compounds over solid base catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **155**, 23–29 (2000)
- [11] Kakuno, Y. & Hattori, H. Addition of amines to conjugated dienes catalyzed by solid base catalysts. *J. Catal.* **85**, 509–518 (1984)
- [12] Kruse, A. & Dinjus, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. *J. Supercrit. Fluids* **39**, 362–380 (2007)
- [13] Yang, L., Su, Ji., *et al.*, Catalytic conversion of hemicellulosic biomass to lactic acid in pH neutral aqueous phase media. *Applied Catalysis B: Environmental* **162**, 149–157 (2015)
- [14] 中井佑輔, アルドール縮合をモデルとした高温高压水中の固体塩基触媒反応に対する水物性の影響の解明, 東京大学大学院修士論文 (2016)
- [15] Nakano, H., Nakamura, I., Fujitani, T. & Nakamura, J. Structure-Dependent Kinetics for Synthesis and Decomposition of Formate Species over $\text{Cu}(111)$ and $\text{Cu}(110)$ Model Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1355–1365 (2001)
- [16] Akizuki, M., Nakai, Y., Fujii, T. & Oshima, Y. Kinetic Analysis of a Solid Base-Catalyzed Reaction in Sub- and Supercritical Water Using Aldol Condensation with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as a Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 12111–12118 (2017)

- [17] Watanabe, M., Iida, T., Inomata, H., Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water. *Energy Conversion and Management* **47**, 3344-3350 (2006)
- [18] Akizuki, M. & Oshima, Y. Kinetics of N -Substituted Amide Hydrolysis in Hot Compressed Water Using ZrO₂ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 3611–3617 (2015)
- [19] 多和田尚吾, 昇温脱離・反応スペクトル分析, 色材協会誌 86 巻 1 号, p.p. 20-25 (2013)
- [20] 島津製作所 HP, <https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/support/lib/ftirtalk/talk/25.htm>, (最終閲覧 2019 年 1 月 24 日)
- [21] Higuchi, K., Onaka, M. & Izumi, Y. Solid acid and base-catalyzed cyanosilylation of carbonyl compounds with cyanotrimethylsilane. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 2016–2032 (1993)
- [22] R. M. Dessau, Base- and acid-catalysed cyclization of diketones over ZSM-5. *ZEOLITES* **vol 10**, 205-206 (1990)
- [23] 井上拓紀, 塩基性分子の吸着挙動の解析を通じた高温高压水中の固体触媒の酸性質の解明, 東京大学大学院修士論文 (2017)
- [24] Akizuki, M. & Oshima, Y. Effects of water density on acid-catalytic properties of TiO₂ and WO₃/TiO₂ in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **84**, 36–42 (2013)
- [25] ブルース有機化学:下(第 5 版), 化学同人, p.p.829 (2009)
- [26] ナカライテスク HP, https://www.nacalai.co.jp/cosmosil/technical/03_03.html (最終閲覧 2019 年 1 月 20 日)
- [27] 昭和化学株式会社, 安全データシート(SDS) <http://www.st.rim.or.jp/~shw/MSDS/13023350.pdf> (最終閲覧 2018 年 11 月 24 日)
- [28] Liu, Z., Cortés-Concepción, J. A., Mustian, M. & Amiridis, M. D. Effect of basic properties of MgO on the heterogeneous synthesis of flavanone. *Appl. Catal. A Gen.* **302**, 232–236 (2006)
- [29] 日本ゴム協会誌 第 75 巻 第 8 号, 特集 難燃化 水酸化マグネシウムの技術動向 (2002)
- [30] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫著, 吸着の化学(第 2 版), 丸善, p.p101 (2005)
- [31] Sue, K., Ouchi, F., Minami, K. & Arai, K. Determination of carboxylic acid dissociation constants to 350° C at 23 MPa by potentiometric pH measurements. *J. Chem. Eng. Data* **49**, 1359–1363 (2004)
- [32] Sue, K. *et al.* Determination of dissociation constants of hexanoic, heptanoic, and benzoic acids to 673 K and 30 MPa by potentiometric pH measurements. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 4823–4826 (2010)

- [33] 化学工学会誌 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)
- [34] 化学工学会, 化学工学便覧 第 7 版, 丸善 (2011)
- [35] Wakao, N. & Funazkri, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-
fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers.
Chem. Eng. Sci. **33**, 1375–1384 (1978)
- [36] Wakao, N. & Smith, J. M. Diffusion in catalyst pellets. *Chem. Eng. Sci.* **17**, 825–
834 (1962)
- [37] C.R., W. & P., C. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute. *A.I.Ch.E. J.* 264–
270 (1955)
- [38] 橋本健治, 反応工学, 培風館 (1993)
- [39] Catti, M., Ferraris, G., Hull, S. & Pavese, A. Static compression and H disorder
in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, to 11 GPa: a powder neutron diffraction study. *Phys. Chem.*
Miner. **22**, 200–206 (1995)
- [40] 化学工学会編, 化学工学便覧 学生版, 丸善出版, p.p.21 (2011)
- [41] Sue, K. Determination of acetic acid dissociation constants to 400 C and 32 MPa
by potentiometric pH measurements. *J. Chem. & Eng. Data* **48**, 1081–1084 (2003)
- [42] Tanabe, K., Misono, A., Ono, Y., Hattori, H., New Solid Acids and Bases,
Kodansha-Elsevier (1985)
- [43] Zhou, J., Lu, X., Wang, Y. & Shi, J. Molecular dynamics investigation on the
infinite dilute diffusion coefficients of organic compounds in supercritical carbon
dioxide. *Fluid Phase Equilib.* **172**, 279–291 (2000)
- [44] Hendriksen, B. L. M. & Frenken, J. W. M. CO Oxidation on Pt(110): Scanning
Tunneling Microscopy Inside a High-Pressure Flow Reactor. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 2–5
(2002)

<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学専攻大島研究室において2017年4月から2019年3月までの2年間の研究成果をまとめた論文です。

主査である大島義人教授には、ゼミや学会の発表練習などを通じて様々なご指摘・ご指導を頂きました。また、内容についての議論やアドバイス以外に、文章や図などの細かい表現方法にもご丁寧な助言を頂きました。より分かりやすく、より完成度の高い文章・資料作りをすることができたと思います。大変感謝しております。秋月信講師には、装置の使用方法やメンテナンスの仕方などを非常に丁寧にご指導頂きました。また、研究方針やデータの解釈について多くの助言を頂きました。深く感謝申し上げます。副査である布浦鉄兵准教授には、研究分野に近いこともあり的確なご指摘を頂くことが多く、一步引いたときに自分の研究がどう見えているのかについて、様々な気づきを得ることができました。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。東京大学物性研究所 X 線測定室の矢島先生には、XRD の使用方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。大島研究室の織田さんには、超臨界水中のプロトン濃度計算方法を教えて頂きました他に、ICP を用いた測定を代理で行ってくださいました。ありがとうございます。大島研究室スタッフの根津友紀子さん、主原愛さんには、研究について話す機会はほとんどありませんでしたが、被験者や教材用写真の被写体を体験することができ、いい経験ができたと思っています。大島研究室秘書の中村さんには、謝金や学会旅費の手続きで非常にお世話になりました。環境システム学専攻事務の宮崎さんには、印刷機やプロジェクターをお借りする際や、最終発表会の資料準備・会場準備などで大変お世話になりました。ありがとうございます。秋月研究室の Anna Legaspi さん、国際化教育支援室柏支部の John Freeman 先生には、英語資料の作成時に多数のアドバイスを頂きました。もともと英語は得意ではありませんでしたが、非常に勉強になりました。また、これらのご指導が学会発表に参加する際の自信にもなりました。ありがとうございます。

研究を行うにあたって、上記以外にも非常に多くの方々の支援を受けました。皆様の支えがあったおかげで、大変充実した研究生生活を送ることができたと思います。厚く御礼申し上げます。

2019 年 2 月 21 日

高橋侑佳