

平成 27 年度

修士論文

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

2016 年 2 月 12 日提出
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
47-146680 中井 佑輔
指導教員 大島 義人 教授

第 1 章 緒言	1
1.1 背景.....	1
1.2 高温高压水の特徴	5
1.3 高温高压水と有機合成	9
1.3.1 高温高压水中の有機合成.....	9
1.3.2 高温高压水の溶媒和効果[30].....	10
1.3.3 アルドール縮合[22-24].....	13
1.4 高温高压水と固体触媒.....	18
1.4.1 高温高压水における固体触媒の利用	18
1.4.2 固体塩基触媒.....	19
1.4.3 固体触媒と反応機構	20
第 2 章 実験方法	28
2.1 試薬.....	28
2.2 実験操作	29
2.2.1 固定床流通式反応装置	29
2.2.2 実験手順.....	30
2.2.3 回分式反応器及び実験手順	33
2.3 触媒調整方法	34
2.4 分析手法.....	35
2.4.1 高速液体クロマトグラフ(HPLC)	35
2.4.2 質量分析計付きガスクロマトグラフ(GC-MS)	36
2.4.3 X 線回折法(XRD).....	36
2.4.4 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)	37
2.5.5 窒素吸着法	37
2.5 用語の定義.....	38
第 3 章 高温高压水中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の固体塩基触媒反応	40
3.1 触媒のキャラクタリゼーション.....	40
3.1.1 見かけの触媒密度.....	40
3.1.2 触媒表面積及び細孔について	40
3.1.3 物質移動過程.....	40
3.2 温度依存性の検討	50
3.2.1 生成物及び副生成物	50

3.2.2	速度論的検討.....	51
3.2.3	アセトン次数の検討.....	58
3.2.4	アレニウス式を用いた反応機構の検討.....	63
3.3	圧力依存性の検討.....	70
3.3.1	結果と傾向.....	70
3.3.2	活性化体積及び誘電率による整理.....	76
3.4	酸性物質の添加による塩基性の検討.....	80
3.4.1	実験結果と考察.....	80
第4章	高温高压水中の LDH の固体塩基触媒反応.....	90
4.1	触媒のキャラクタリゼーション.....	90
4.1.1	使用後の結晶構造変化.....	90
4.1.2	使用温度による細孔変化.....	95
4.2	酸性物質の添加による塩基性の検討.....	99
4.2.1	実験結果と考察.....	99
4.2.2	AlO(OH)を用いたアルドール縮合の検討.....	99
4.3	LDH の高温高压水中における安定性.....	107
4.3.1	金属イオンの浸出.....	107
4.3.2	使用時間と活性の劣化.....	108
4.4	LDH 活性の温度依存性.....	113
4.4.1	物質移動過程の影響.....	113
4.4.2	温度依存性の検討.....	114
第5章	結言.....	118
5.1	結果のまとめ.....	118
5.2	今後の展望.....	119
参考文献	121
謝辞	125

第 1 章 緒言

1.1 背景

古くは錬金術と呼ばれた科学的な探索を経て、我々の身の回りには様々な化学物質があふれるようになった。衣服の繊維、洗剤といった生活必需品から、医薬品や農薬といった高度な科学技術を要する品まであり、例えば明治時代には「国民病」と呼ばれ多数が亡くなった結核も現在では効果の高い化学療法が発達し、罹患率も昭和初期と比較して大幅に減少する[1]など、我々は昔と比較して快適な生活を送る事ができるようになっている。このように科学技術の利益を享受する一方で、レイチェル・カーソンの「沈黙の春」に代表されるような、人間生活を取り巻く環境に対して化学物質が与える影響については考慮されてこなかった。化学物質が原因である環境問題として、フロンガス、DDT(dichloro diphenyl trichloroethane)のように使用された化学物質が直接的に自然環境を破壊するものや水俣病原因物質であるメチル水銀化合物、地球温暖化の原因となる CO₂ 排出に代表される製造プロセスからの排出に起因するものがある。

化学物質自体の危険性については SDS(Safety Data Sheet)や PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)に代表されるように管理されるようになった一方で、製造プロセスによる環境破壊に対しては多くの取り組みがあるものの、まだ改善が必要な部分も多い。医薬品などの高度な合成技術が必要な有機化合物を生成する際、反応制御や効率化のために基質及び触媒を溶解させて反応を行うため、反応や基質ごとに異なる有機溶媒が必要になる。そのため、多くの中間体を経て製造される有機化合物はそれぞれ単段式の反応器で製造され、各段階で有機溶媒が必要になるという無駄が多く、環境負荷の高いプロセスとなっている。そしてベンゼンやトルエンに代表される有機溶媒は発がん性を有するなど人体に悪影響を及ぼす可能性がある。上記の理由によって現在では有機化合物の生産プロセスにおいて、単段式に比べ溶媒使用量も少なく、エネルギー消費量や生産効率も高い連続式反応器を用いる検討がなされている[2]。東京大学理学部の小林らのグループが医薬品を連続式反応器で合成し[3]、多くの報道がなされたこと(図 1.1)[4]から窺えるように、連続式装置を用いた有機化合物の合成は社会的に大きな影響を与える研究となっている。先に述べたように反応の各段階で適した溶媒が必要になるため、このように連続式有機合成を行うには溶媒の物性を反応に合わせて連続的に変化させる必要があると考えられる。

水は生活に必要であり、地球上に大量に存在し、環境および人体にも負荷の小さな物質であるが、有機合成のための溶媒としては極性が高いためほとんどの有機化合物を溶解させることが出来ない不適切な溶媒である。しかしながら、誘電率やイオン積などの水の物性は温度と圧力によって連続的に操作が可能であり、高温高压下では有機化合物も可溶になる。このように高温高压水は連続式有機合成の溶媒として適しているといえる。

また化石燃料の枯渇問題とそれからの脱却の 1 つの手法として、バイオマス資源由来の原料供給というバイオリファイナリーが現在提唱されている[5]。これは植物由来のセルロースをモノマーまで分解し、それらを化学合成に使用するプロセスであり(図 1.2)、現在、水分を多く含んだバイオマスを分解する際に高温高压水の利用が検討されている[5-6]。処理後の溶液はモノマーや副生成物を多く含んだ水溶液であり、分離・精製して原料に用いられる。分離・精製にはエネルギーが必要であり、溶液の物性を操作することで原料や副生成物をそのまま水溶液中で有機合成することが望ましいと考えられ、高温高压水中での有機合成の検討が行われている。

以上のように高温高压水での有機合成は環境・人体への負荷低減プロセスの 1 つの手法として考えられている。

原料流すだけ 医薬品を合成

東大が新製法

東京大学の小林修教授らは、医薬品となる化合物を効率よくつくる製法を開発した。化学反応を促す触媒をパイプに詰め、原料を流し込むだけで望み通りの物質が出てくる。従来の方法に比べて省エネルギーで低コストという。実験では抗炎症剤に使う化合物ができたが、他の化合物にも応用できる。成果は英科学誌ネイチャー（電子版）に16日、掲載される。

新製法はパイプのような装置の途中で複数の化学反応が起きる。抗炎症剤に使う「ロリプラム」という物質の合成を試みたところ、8通りの連鎖反応を経て純度が98%になった。

医薬品となる化合物の合成は、これまでは反応容器に原料を入れて1つの反応を終わらせて、再び別の容器に移して次の反応をさせる作業を繰り返していた。複雑な構造を持つ化合物になると容器を移し替える回数が増える。

医薬品 効率的に合成

化学反応連続 コスト、時間削減

東大チーム

複雑な化学反応を自動的に連続で起こし、医薬品を原料から直接合成する新たな製造方法を、東京大の研究チームが開発したと発表した。化学反応のたびに生成物を取り出して次の反応を繰り返す現在の合成法に比べ、高効率で廃棄物も少なく、医薬品の製造コストを大幅に下げられるという。

成果は16日付の英科学誌ネイチャーに掲載される。

現在の医薬品や農薬は、原料をガラスコップに一度に入れて反応させる方法を繰り返して合成する。この方法では、反応過程で生じる物質の抽出や、不純物の除去に時間と労力がかかり、多くの廃棄物が出る課題があった。

東大の小林修教授は「有機合成化学」では、化学反応を進める4種類の触媒を入れた管に市販の原料を順番に通す装置を開発。8段階の反応を連続で進行させ、抗炎症薬の有効成分を合成することに成功した。連続合成は複雑な医薬品では難しいとされていたが、新たに開発したカルシウム触媒や不要な物質の生成を抑える仕組みで実現させた。

小林教授は「従来法は100倍以上で、合成に必要な時間は約10分の1に短縮できる」と話す。【千葉紀和】

図 1.1 連続式有機合成反応に関する報道[4]

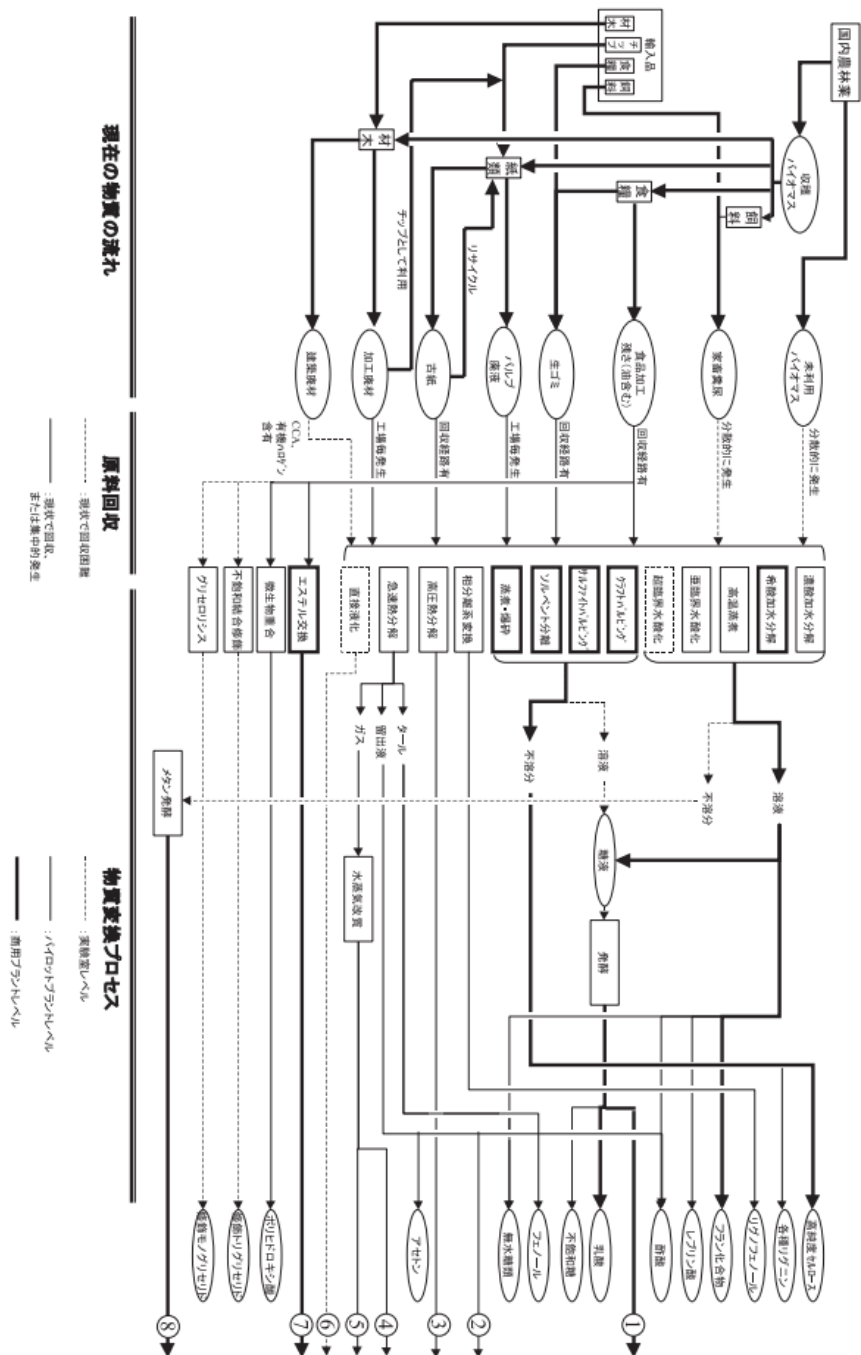


図 1.2 バイオマスリファイナリーシステム[1.5]

1.2 高温高压水の特徴

物質は温度、圧力によって固体、液体そして気体の 3 相の状態をとる。例えば、水の場合、常圧 0.1 MPa では 0 °C で固体(氷)から液体(水)に変わり、100°C では液体(水)から気体(水蒸気)へと相転移する。定性的には、物質の状態は凝縮力と拡散力のバランスによって決まる。拡散力は分子の熱運動によって生じるので、高温ほど大きくなり、凝縮力は分子間距離に依存するため、高压ほど大きくなる。そのため高温では気体となり、また高压条件下では沸点が高くなる。定量的には各相のギブズエネルギー(G)によって決まる。物質は化学ポテンシャルが最も小さくなるように相変化を起こし、相変化点では両相の化学ポテンシャルが等しくなる。1 成分系では化学ポテンシャルとギブズエネルギーは等しいため、相 a,b 間で平衡が成り立っているとすると

$$-S_{a,m}dT + V_{a,m}dp = -S_{b,m}dT + V_{b,m}dp$$

(S_m : モルエントロピー[J/K], T : 温度[K], V : 体積[m³], p : 圧力[Pa])

が成立する。これを変形すると以下のクラペイロンの式が得られる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$$

(添え字 trs は転移を表す。)

これは図 1.3 で表されるような状態図の相境界を表した式である。固液境界では

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}S}{T\Delta_{fus}V}$$

(添え字 fus は融解を表す。)

と表され、融解エンタルピーを蒸発エンタルピーとすれば気液境界、また昇華エンタルピーとすれば気固境界を表すことになる[7]。

気液平衡曲線に沿って温度と圧力を上げていくと、気液平衡が存在しなくなる終点が存在し、それを臨界点(T_c)、臨界圧力(P_c)と呼び、また臨界点を超える領域を超臨界状態と呼び、その近傍を亜臨界状態と呼ぶ。超臨界状態においては拡散力と凝集力がほぼ等しくなる点といえる[8]ため、水(臨界点 374 °C)やメタノール(臨界点 234.5 °C[9])といった凝縮力に水素結合が含まれる物質では、それがない二酸化炭素(臨界点 31.1 °C[7])などの物質よりも臨界点が高くなる。本研究において使用する高温高压水とは超臨界水と亜臨界水の 2 つの領域を含めた領域のことを表す。

超臨界流体の特徴として、温度と圧力をわずかに変えることで物性を大きく連続的に変えることができることが挙げられる。超臨界流体の主な物性値を表 1.1[8]に示す。

密度や拡散係数などは液体と気体の中間値を取ることがわかる。また水は常温常圧下で水素結合によるネットワークを形成しているが、超臨界水になると水素結合が切れる[8]ため、イオン積や誘電率などの物性も大きく変化する(図 1.4)。イオン積は 300 °C 近傍の亜臨界領域で極大をとった後、臨界点付近で急激に小さくなる。そのため亜臨界水中では酸・塩基触媒反応が無触媒で進行するという報告[10]がされており、一方で超臨界水中ではラジカル反応が優位となる。また水の誘電率は常温常圧で 78 と大きく極性溶媒として働くが、300 °C, 25 MPa では 21.5[9]とアセトンの誘電率と同程度となる。そのため、常温常圧下では溶解しなかった有機物に代表される無極性分子が溶解するようになる。

以上のような様々な特徴を有した高温高压水は、現在主に廃棄物処理、微粒子合成そして有機合成の反応場として研究されている。廃棄物処理への利用としては、超臨界水酸化処理が挙げられる。超臨界水中では非常に早く酸化反応が進行し、有害な NO_x や SO_x が発生しないため小型化処理装置に応用できるメリットがある。この技術を用いて株式会社東洋高压から「まるごとウォーターmini」として廃液処理装置が販売されている他、東京大学環境安全研究センター柏支所は世界で初めてとなる有機系の実験系廃液処理施設を有している[11]。また高温高压水は誘電率が大きく変化し、金属塩などの溶解度が大きく低下するため、金属酸化物微粒子の晶析場として適していることから微粒子合成の反応場として研究され[8]、Zr、Ni 酸化物や BaZrO_3 [12]などと複合酸化物微粒子が合成されている。高温高压水では無極性分子も溶解するようになるため、粒子径を制御する手法の 1 つとして表面修飾も検討されている[8]。そして誘電率減少により有機化合物が溶解することから有機合成場としても検討されており、1.3 章でその概要を述べる。

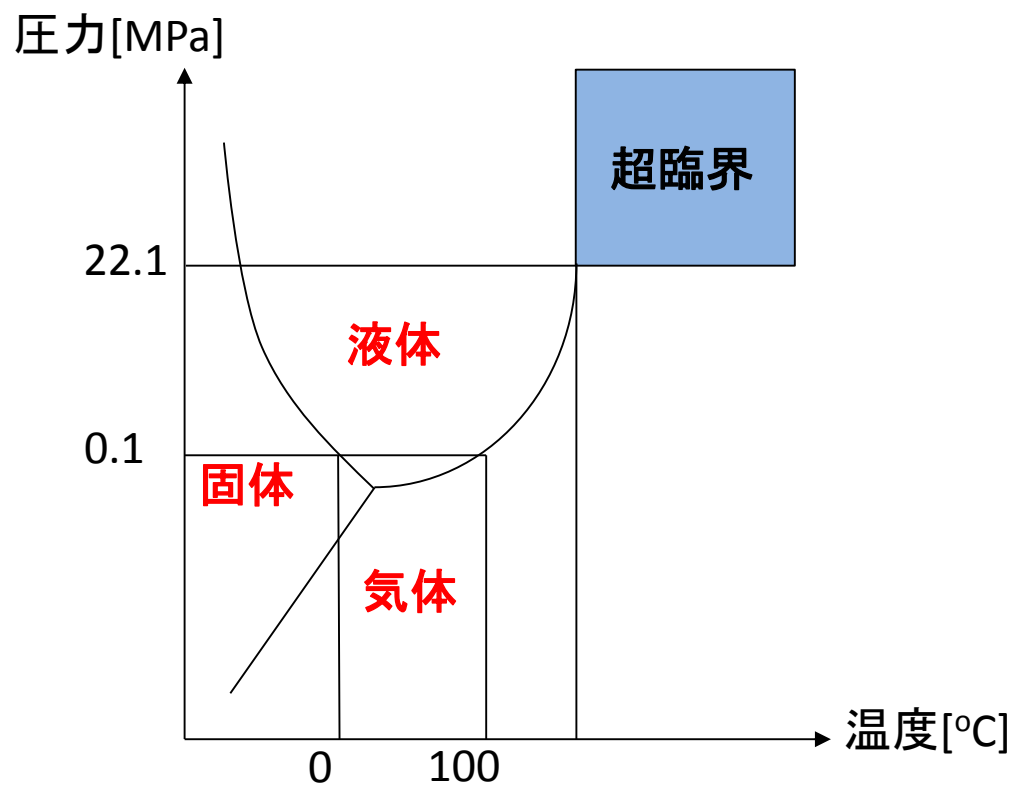


図 1.3 水の相図

表 1.1 気体、液体、超臨界流体のマクロ物性の比較[8]

物性	気体	超臨界流体	液体
密度[kg・m ⁻³]	0.6-2	300-900	700-1600
拡散係数[10 ⁻⁹ m ² ・s ⁻¹]	1000-4000	20-700	0.2-2
粘度[10 ⁻⁵ Pa・s]	1-3	1-9	200-300
熱伝導率 [10 ⁻³ W・m ⁻¹ ・K ⁻¹]	1	1-100	100
動粘度[10 ⁻⁷ m ² ・s ⁻¹]	100	1-10	10

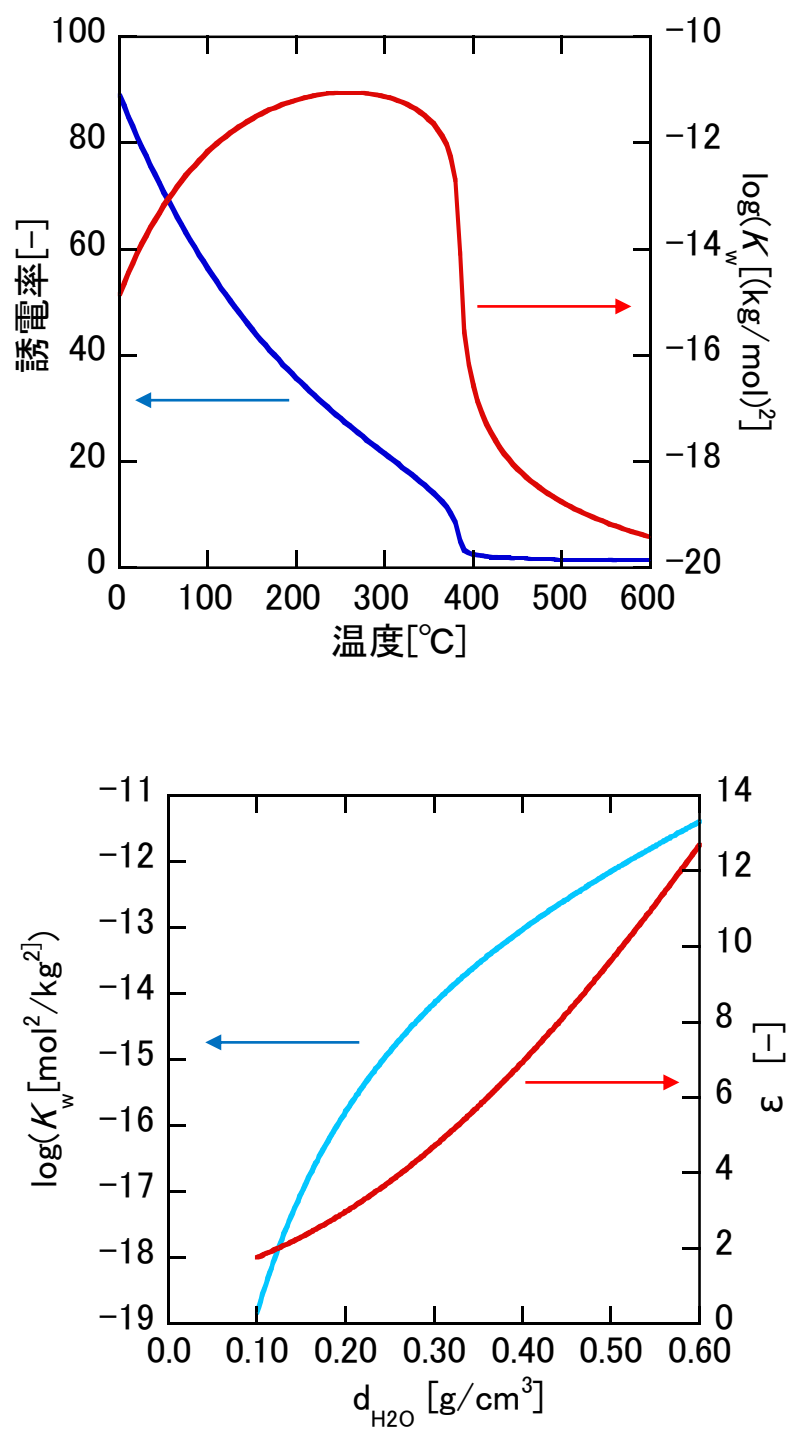


図 1.4 (上) 25 MPa における温度と誘電率、イオン積の関係
(下) 400°C におけるイオン積及び誘電率の水密度依存性

1.3 高温高压水と有機合成

1.3.1 高温高压水中の有機合成

有機合成とは有機物の反応のことであり、主な有機物は無極性分子であるため誘電率の低い溶媒にしか溶解しない。反応を効率的に進めるためには溶媒に基質を溶解させることが重要であるため多くの有機合成は有機溶媒中で行われる。また有機合成は極性反応、ラジカル反応、ペリ環状反応、そして金属介在反応の4つに分類され、その多くは極性反応となっている。極性反応とは求核種と求電子種との反応であり、求核種及び求電子種は H^+ や OH^- によって生成することがあるため(図 1.5)、多くの有機化学の教科書には有機合成は酸・塩基によって触媒されると記述されている[13]。1.2.1 章で述べたように高温高压水は温度・圧力によって誘電率とイオン積を連続的に変化させることが出来る溶媒であるため有機合成反応を行うのに適した溶媒であり、またその操作性から反応制御の可能性も考えられる。現在までに多くの有機合成反応が高温高压水中で検討されてきた。加水分解[14,15]、脱水反応[16]、転移反応[17-19]、水和反応[20,21]、アルドール縮合[22-24]、カニッツァーロ反応[25]そしてアルキル化反応[26]などが挙げられる。次に高温高压水中で特有の結果を示した代表例として水和反応[21]、ベックマン転移[19]そしてカニッツァーロ反応[25]について述べる。

水和反応として *t*-メチルブチルエーテル(MTBE)を基質として検討されている。この検討では 150-600°C の範囲で MTBE の減少の擬 1 次速度定数を求めており、結果を図 1.6 に示すが、アレニウスプロットが直線に乗っていないことがわかる。そのため MTBE が高温高压水中の $[H^+]$ によって触媒されると考え、擬 1 次速度定数を $[H^+]$ で割った値をアレニウスプロットすると、図 1.6 に示すように直線に乗ることがわかる。このようにイオン積が大きくなる 300°C 付近では、高温高压水が基質を溶解させるだけでなく触媒作用を示すことが報告されている。

ベックマン転移とは通常シクロヘキサノンオキシムに硫酸を加え、ナイロン 6 の原料である ϵ -カプロラクタムを得るプロセスである[13]。この反応を回分式反応器で温度 523-673 K、反応時間 3 分で行うと、3 %と収率は低いものの無触媒でも反応が進行することが確認された。さらにマイクロリアクタを用いて基質を急速昇温して反応を行うと 1 秒以下の反応時間で ϵ -カプロラクタムの収率が 80 %を超えるようになり、また硫酸と塩酸を 10^{-4} - 10^{-5} [mol/L] 添加すると収率が 99 %以上に達するようになり、実用化レベルに達するプロセスであることが示された。収率が臨界点付近以降減少するため、上述のイオン積の効果であると考えられたが、イオン積が単調増加する 40 MPa

での実験においても収率が臨界温度付近で極大を示すことからイオン積のみでは説明できないと考えられる。

カニツァーロ反応とは高温塩基条件下でアルデヒドがアルコールとカルボン酸に分解する不均化反応である[13]。塩基性条件で反応が進行するため、高温高压水中において無触媒で実験を行うと上述のイオン積の効果から臨界点近傍で反応速度定数が極大を取ることが考えられるが、ベンズアルデヒドで実際に実験を行うと臨界温度を超えると反応速度定数が急激に上昇する結果となった。高温高压水中のベックマン転移及びカニツァーロ反応の挙動はイオン積の影響のみで説明できず、これらの反応には水素結合の解離が関わっているとの報告がされている(図 1.7)[17,19,25, 27]。超臨界水中では水素結合が解離することにより、常温常圧ではクラスターとして存在する水分子がモノマーやダイマーとして存在し、それらの一部が H^+ や OH^- にまで解離することで超臨界水中でも酸触媒効果が現れるとの報告[28]や水密度が低下することで周囲に水和されずに不安定になったヒドロニウムイオンが反応に寄与すると考えられている[29]。

1.3.2 高温高压水の溶媒和効果[30]

高温高压水中に限らず液相中の均一反応では溶媒の物性が反応に影響を及ぼすことが知られている。反応は主に遷移状態と始源系との化学平衡を仮定して反応速度を表記する遷移状態理論を用いて解析される。遷移状態理論において気相中の反応速度定数 k は

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (1.1)$$

(k_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度,

h : プランク定数, \ddagger : 遷移状態)

と表される。ここで遷移状態 AB と始源系($A+B$)の平衡を考えると気相中の反応では

$$K^\ddagger = \frac{[AB]^\ddagger}{[A][B]} \quad (1.2)$$

と表され、液相中では活量係数 γ を用いて以下のように表すことができる。

$$K^\ddagger = \frac{[AB]^\ddagger}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \quad (1.3)$$

したがって気相と液相の反応速度定数の関係は

$$k_{liq} = k_{gas} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \quad (1.4)$$

となる。ここで溶媒和による自由エネルギー変化は

$$\Delta G_{sol} = RT \ln \gamma \quad (1.5)$$

であるから、さらに気相と液相の速度定数の関係は

$$\ln \left(\frac{k_{liq}}{k_{gas}} \right) = \frac{-\Delta G_{sol}^\ddagger + \Delta G_{sol,A} + \Delta G_{sol,B}}{RT} \quad (1.6)$$

となり、始源系と遷移状態における溶媒和によって反応速度が変化することがわかる。上記では気相と液相について述べたが、活量係数が 1 である場合を基準として物性の異なる溶媒間についても成立する。したがって溶媒和による反応速度の変化を求める場合 ΔG_{sol} を求めればよく、その手法の 1 つに Kirkwood の解析がある[31]。この解析は溶媒の比誘電率と溶質の双極子モーメントの静電相互作用によって溶媒和によるギブズエネルギーを求めることが出来るという仮定に基づいており、双極子モーメント μ 、半径 r の分子が比誘電率 ϵ の溶媒中にあるとき溶媒和エネルギーは

$$\Delta G_{sol} = -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \quad (1.7)$$

として求められるため、誘電率の異なる溶媒中における反応速度定数の変化は

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N}{4\pi\epsilon_0 RT} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \left[\sum_{\text{reactant}} \left(\frac{\mu_i^2}{r_i^3} \right) - \frac{\mu^\ddagger^2}{r^\ddagger^3} \right] \quad (1.8)$$

(N : アボガドロ定数)

と表すことができる。この関係式を用いて $\ln k$ を $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ に対してプロットしたグラフを Kirkwood プロットという。プロットから傾きが得られるものの、遷移状態の双極子モーメントに関するデータがなければ定量的な議論は難しい。Kirkwood プロットを用いて高温高压水中の反応を整理している報告としてジベンジルエーテルの加水熱分解反応[31]と 1-プロパナールの脱水[32]及びギ酸の分解がある[33]。図 1.8 にギ酸の脱炭酸反応速度定数における Kirkwood プロットの結果を示したが、負の傾きの直線にのっていることがわかる。これは生成する CO_2 に比べ反応基質であるギ酸の方が極性が大きいため、高誘電率条件で基質が安定化することで活性化障壁が大きくなり、反応が抑制されたことを示していると報告している。

また圧力自身が速度定数に影響を与えることも知られており、活性化体積 ΔV^\ddagger を用い

て解析される[30]。速度定数 k の自然対数を温度一定条件で圧力微分を行うと、

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1.9)$$

となり、 ΔV^\ddagger は以下のように定義され、また 2 つの項に分けて議論されることもある[34]。

$$\begin{aligned} \Delta V^\ddagger &= V^\ddagger - \sum_{\text{reactant}} V_i \\ &= \Delta V_{\text{structure}}^\ddagger + \Delta V_{\text{solvation}}^\ddagger \end{aligned} \quad (1.10)$$

上式からわかるように活性化体積は遷移状態の部分モル体積と反応基質の部分モル堆積の差であり、活性化体積が正であると遷移状態の活性化体積が大きいので圧力を増加すると反応速度は小さくなる傾向を示す。活性化体積が濃度で定義されている場合、溶媒のモル体積変化に伴う濃度変化を補正する必要があり、以下のように表される。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} + \left(1 - \sum_{\text{reactant}} v_i\right) \kappa_T \quad (1.11)$$

(v_i : 化学量論係数、 κ_T : 等温圧縮率)

活性化体積に関して多くの報告例が存在し、常温常圧の溶媒において $\pm 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ のオーダーである[35]。一方で超臨界流体において等温圧縮率の高い臨界点近傍で高く、 $\pm 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の活性化体積も報告[33, 36]されており、超臨界流体ではクラスタリングの効果が大きいため活性化体積における溶媒和項が大きくなったと考えられている。

図 1.9 に高温高圧水中でのギ酸分解反応における CO 及び CO₂ 生成反応における活性化体積を示した[33]。等温圧縮率が大きい臨界点近傍で活性化体積が大きな正の値を示すことがわかる。この結果は遷移状態の部分モル体積が大きいことを意味し、遷移状態はギ酸よりも極性が低いため溶媒との相互作用が弱く、部分モル体積の溶媒和項が相対的に大きくなったためであると報告している。

以上のように高温高圧水中における反応ではイオン積や水素結合の解裂など水物性が直接反応機構に影響を与える効果や反応中の基質の状態変化に対し溶媒物性が影響を与えることで間接的に反応機構に影響を与えることが報告されている。しかしながら検討されている多くの反応は単分子反応や水が反応物として寄与する比較的単純な反応が多く、化成品合成に重要である 2 分子間 C-C 結合生成反応を検討している例は少ない[22-24,,26,37-39]。

1.3.3 アルドール縮合[22-24]

高温高压水中において検討されている 2 分子間 C-C 結合生成反応としてアルドール縮合がある。この反応は α 位に水素を持つカルボニル化合物とカルボニル化合物の反応である。本反応は酸及び塩基両方の触媒によって促進され、塩基性条件の場合には OH^- が基質の α 位の水素を引き抜くことでエノラートが生成され、そのエノラートがもう一方の基質のカルボニル炭素を攻撃することで新たに C-C 結合を生成する反応である。バイオマスの分解生成物としてアルデヒドやケトン類が得られる[5]ため、これらを基質とするアルドール縮合は高温高压水中における C-C 結合を生成する有機合成反応として重要であると考えられる。無触媒のアセトンとベンズアルデヒドによるアルドール縮合は 250°C 、飽和蒸気圧条件、反応時間 8 h で収率が 22 %に達した[23]のに対し、同じく無触媒、 250°C 、飽和蒸気圧条件で行った 6,13-ペンタセンジオンと 1,4-シクロヘキサジオンのアルドール縮合では 60 min で目的生成物を 80 %近い収率で獲得できたと報告[24]によって差が大きい。アルドール縮合は酸・塩基触媒によって促進されるため高温高压水中のイオン積の影響が示唆されているもののこの差異について明確になっていない。

高温高压水中の有機合成において水物性が反応に及ぼす影響について明確になってきたものの、2 分子間 C-C 結合生成反応に関しては高温高压水中で水物性が関与していると考えられる反応速度の差異が存在するが、未だ明確になっていない。本分野が明確になることで高温高压水中の有機合成の拡張及び高度な反応制御が可能になると考えられる。

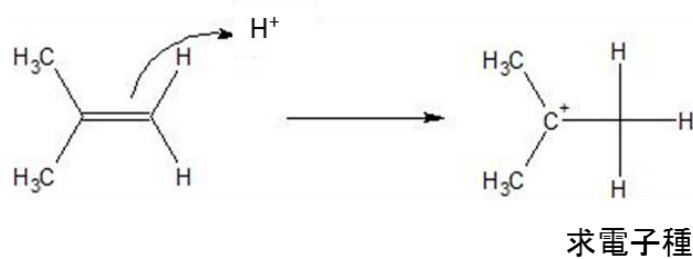
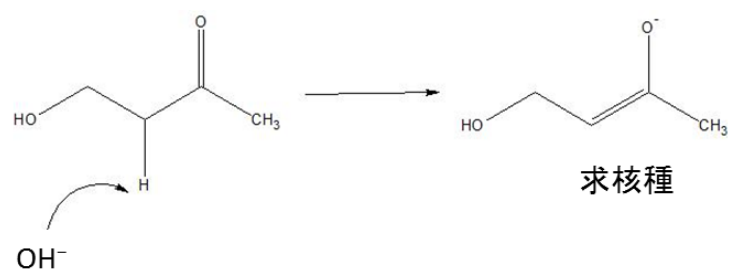


図 1.5 (上) ヒドロキシイオンによる求核種の生成
(下) 水素イオンによる求電子種の生成

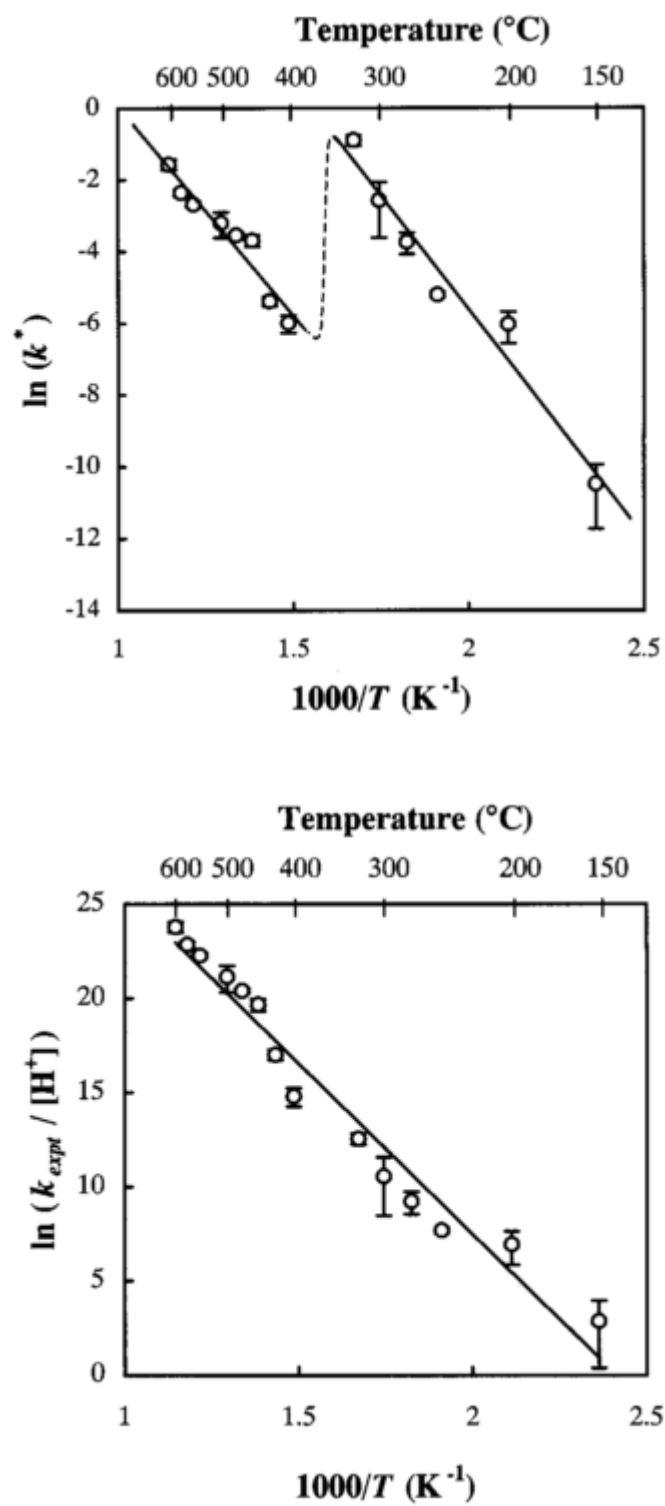


図 1.6 MTBE 減少擬 1 次速度定数のアレニウスプロット[21]

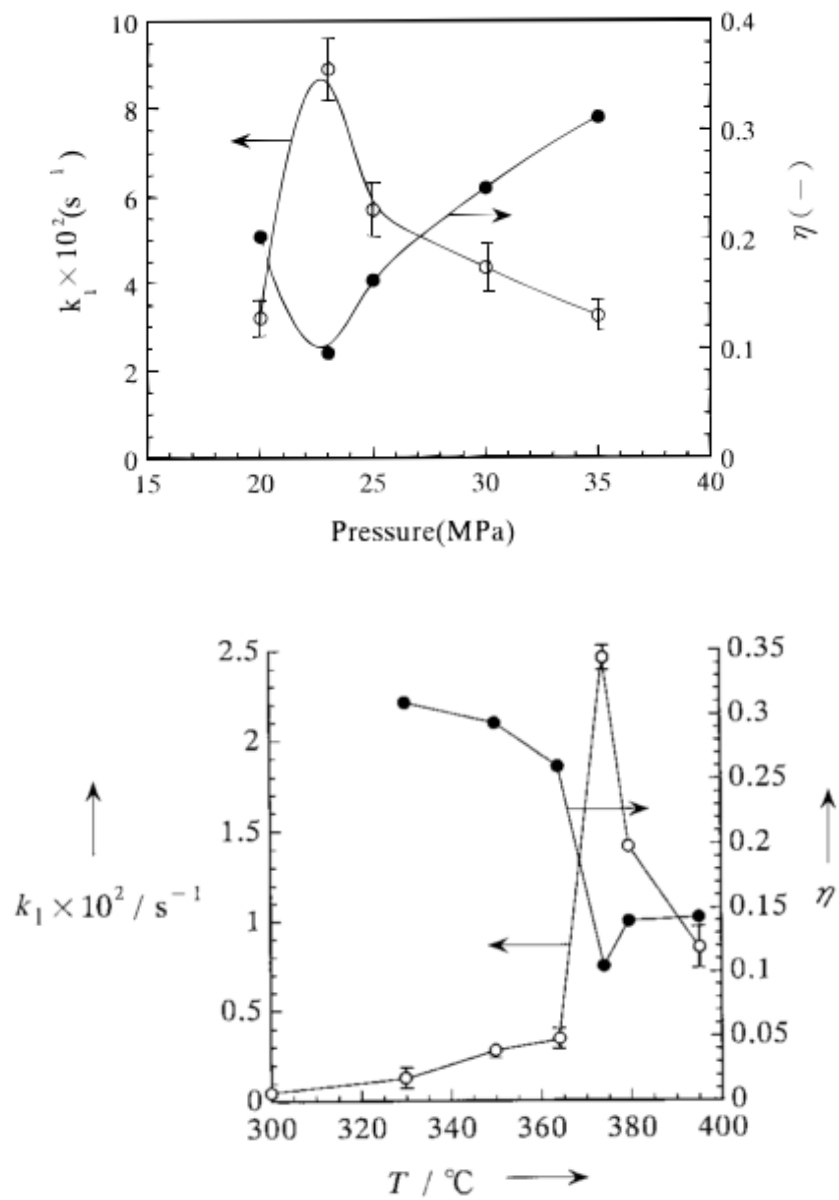


図 1.7 ベックマン転移の反応速度と水素結合強度の関係[27]
 (上) 400°C における圧力依存性 (下) 22.1 MPa における温度依存性

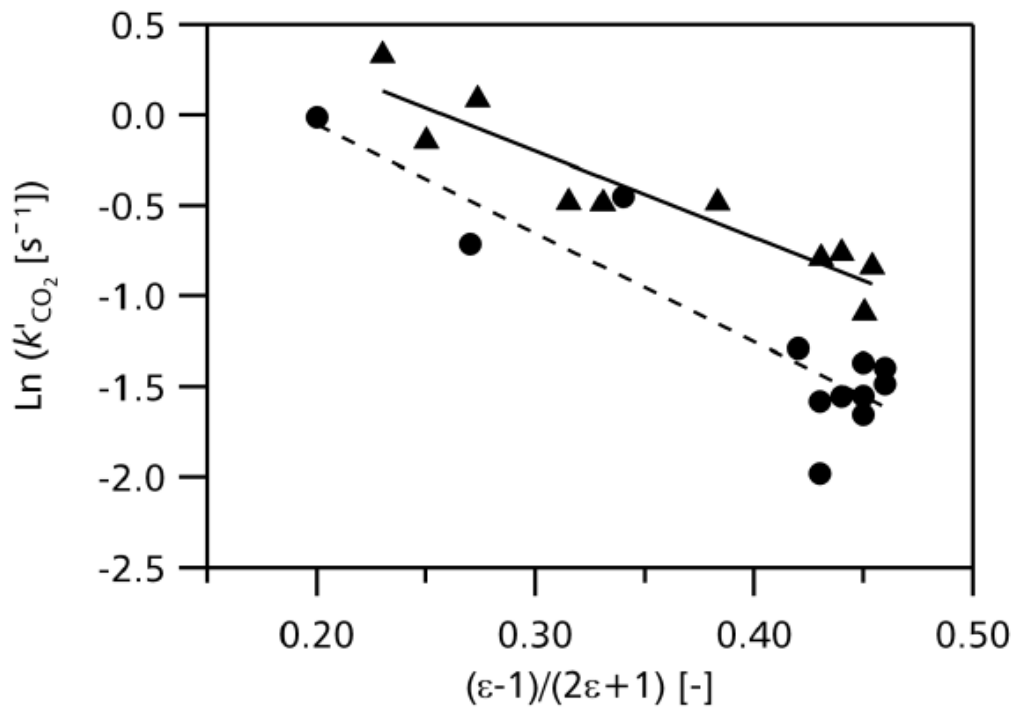


図 1.8 高温高压水中におけるギ酸分解反応の Kirkwood プロット[33]
(脱炭酸反応, ●: 380°C, ▲: 400°C)

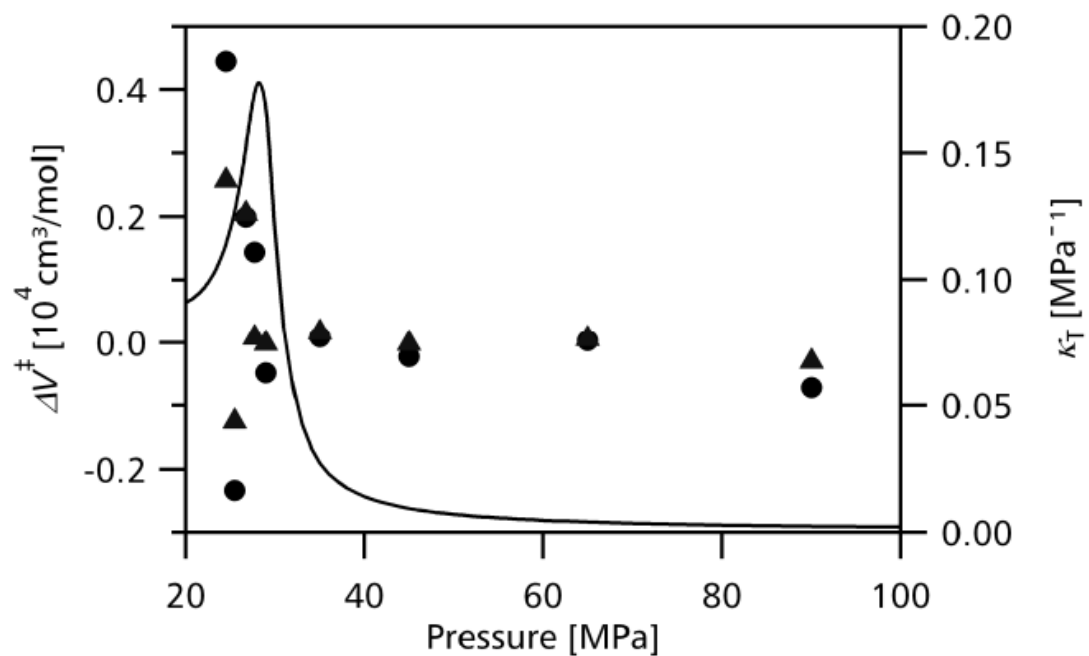


図 1.9 高温高压水中におけるギ酸分解反応の活性化体積[33]
(400°C, ●: CO 生成反応, ▲: CO₂ 生成反応, 実線: 等温圧縮率)

1.4 高温高压水と固体触媒

1.4.1 高温高压水における固体触媒の利用

触媒には硫酸や水酸化ナトリウムなどの均一系触媒と金属酸化物などの不均一系触媒がある。不均一系触媒は固体触媒とも呼ばれ、反応は基質が触媒表面に吸着することで反応のエネルギー障壁が減少するため反応が促進される。また生成物からの分離が不要である、反応管を腐食しないなどのメリットがあり、均一系触媒に比べ環境に優しい触媒といえる。反応基質が表面に到達する速度が反応速度に比べて遅い場合、これを拡散律速と呼び、固体触媒を使用する際の問題の 1 つである[40]が、高温高压水では基質と水が均一相を形成し、その拡散係数が大きいため拡散律速になりづらい。そのため固体触媒を高温高压水中で用いる検討は近年報告されてきており、多くはバイオマスの分解反応に関する検討であるが、アルケン[40-42]やシクロヘキセンの水和反応[43]やグリセリンの脱水反応[44, 45]も検討されている。

これらの検討の特徴として、高温高压水の物性が固体触媒表面の状態や反応機構に影響を与えるということが挙げられる。図 1.10 に示すように、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を固体触媒として用いたプロピレンの水和反応において臨界点近傍で極大値をとることが確認された。この反応速度の温度変化は単純なアレニウスプロットでは説明できないためイオン積の影響を考慮したところ、擬 1 次反応速度定数がイオン積の 0.40 乗に比例していることが示された(図 1.11)[41]。さらにこのイオン積の影響は触媒金属の電気陰性度、金属酸化物のゼロ電点の関係そしてゼロ電点と水のイオン積の関係から定量的に考察され、触媒表面上の H^+ の濃度が K_w の 0.45 乗に比例することが報告されており、別の触媒 TiO_2 でもプロピレンの水和反応の擬 1 次速度定数が K_w の 0.43 乗に比例することが報告されている[40]。また TiO_2 を触媒として用いた 1-オクテンの水和反応の機構が水密度によって変化すること報告されている[42]。図 1.12 に示すように水密度が小さい高温低压条件では TiO_2 表面の OH 基の脱離が起りやすいため Lewis 酸点が多く存在し、そこに水と基質が競争吸着する Langmuir-Hinshelwood 機構(typeA)が支配的であり、水密度の大きい低温もしくは高温高压条件では K_w が大きいため Lewis 酸点ではなく表面 OH 基(Brönsted 酸点)による反応(typeB)が支配的となることから水密度の制御によって反応機構が制御できる可能性が述べられている。この反応機構の変化はグリセリンの脱水反応でも検討されており、生成選択性が水密度で制御できる可能性(図 1.13)が報告されている一方で、 TiO_2 では見られた水密度依存性がより酸性の強い固体触媒である WO_3/TiO_2 では現れないなど今後検討の余地が見られ

る[45]。他にも $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ を用いたシクロヘキセンの水和反応において[43]、 300°C では圧力が 15 MPa から 25 MPa に上昇すると反応速度 2 倍程度上昇することが報告されている。

このように高温高压水の物性と固体触媒の物性が相互に関係を及ぼし、反応機構の制御可能性が少ないながらも報告されてきているが、使用されている固体触媒は酸触媒がほとんどであり、固体塩基触媒に関する報告は CeO_2 [46]、 ZrO_2 [46,47]、 Y_2O_3 [48]に限られる。一方 Michael 付加、Claisen 縮合などの 2 分子間 C-C 結合反応は塩基性によって触媒されるものが大半である(書籍[49]において C-C 結合形成反応としてまとめられている反応を分類した結果を表 1.2 に示す)。したがって今後の検討課題として固体塩基触媒が高温高压水で示す活性や水物性との相互作用についての検討が必要である。

1.4.2 固体塩基触媒

触媒の酸・塩基性質は金属元素の電気陰性度に依存すると考えられており、一般的に固体塩基触媒としてアルカリ土類金属酸化物(Ca , Mg , Ba , Sr)が用いられる。水に対する溶解度の指標である溶解度積は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が 5.5×10^{-6} 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が $1.8 \times 10^{-11}[(\text{mol/L})^2]$ [50]と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と比較して溶解しやすいため、また融点に関して $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は 78°C [9]と低温であるため高温高压水中では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の利用は困難であると考えられる。一方で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は高温高压水中でも固体塩基触媒として使用できる可能性がある。

単体の金属酸化物だけではなく、2 種以上の金属元素が含まれた複合酸化物も固体塩基触媒として利用される。 Mg-Al 複水酸化物(Layered Double Hydroxides(LDH))は固体塩基触媒としてアルドール縮合に用いられる報告が多い[51-60]。図 1.14 に LDH の構造を示す[61]が、LDH の構造は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の Mg の一部が Al に置換されているため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ シートがプラスに帯電し、その電荷補償として陰イオンや水が層間に存在する構造を取る[62]。層状化合物は細孔径によって生成物選択性を有するシリカゲルのように、層間を用いた反応制御の可能性が期待される触媒である。図 1.15 に既往の報告[63]による LDH の XRD 結果を示す。XRD 結果の 10° 付近のピークは層を示すピークであり、Bragg 式

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1.12)$$

から層間距離を求めることが出来、焼成前の LDH では 7.6 \AA 程度である。LDH の焼

成温度を上昇させると、10°付近のピークが広角側に移動し始め、水和していた層間の水が蒸発し始めて層間距離が短くなり、140-180°C では 6.6 Å 程度となる。280°C までに Al と結合していた OH がなくなることさらに層間が短くなり、280°C 以上で Mg と結合していた OH も消える。360°C 以上ではアモルファスを形成し LDH の構造がなくなり、400°C 以上で焼成すると XRD からは MgO の構造しか確認できなくなる[64]。しかし、焼成後の触媒を水和すると LDH 構造を復元(memory effect)し、焼成後の触媒よりもアルドール縮合に対し高活性を示すなど、水に関連して活性が変化することが報告されている[51,53,54,59,60]。

1.4.3 固体触媒と反応機構

固体触媒では反応が触媒表面で起きるため、基質の吸着が重要になる。基質の吸着状態によって反応機構は主に Langmuir-Hinshelwood(LH)機構と Eley-Rideal(ER)機構の 2 つに分けられる。LH 機構とは表面に吸着した分子同士が会うことで反応する機構であり、ER 機構とは表面に吸着した分子とバルク中の吸着していない分子が衝突することで反応する機構である。



という 2 分子反応を考える。LH 機構において基質 A、B、表面 M、被覆率 θ_i 、吸着平衡定数 K_i (i は活性種)とし、基質が吸着平衡状態とすると、

$$\theta_i = \frac{K_i[i]}{1 + K_A[A] + K_B[B]} \quad (1.14)$$

$$r = k\theta_A\theta_B \quad (1.15)$$

と表せるので、LH 機構において

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kK_AK_B[A][B]}{(1 + K_A[A] + K_B[B])^2} \quad (1.16)$$

となる。同様にして ER 機構において A 分子が表面に吸着し、B 分子がバルクから衝突すると考えると、

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kK_A[A][B]}{1 + K_A[A]} \quad (1.17)$$

となり、多くの反応は LH 機構で進むと考えられている[7]

固体塩基触媒を用いたアルドール縮合の反応機構については気相と液相共に検討されており[51-54,56,58,60]表 1.3 まとめる。反応基質が表面に吸着して反応する仮定

はどの検討でも同じである一方、律速段階が α 水素の引き抜き過程と報告している検討[52,66,67]とカルボニル炭素への攻撃が律速過程と報告している例[53,54,58,60]に分かれている。また均一系では OH^- 濃度が低い系では水素引き抜きが律速、高い系では C-C 結合生成が律速になると報告[13]や固体塩基表面 OH^- がアルドール縮合を触媒するが、 OH^- よりも塩基強度の強い O^{2-} は触媒効果をあまり示さない報告[60]もあるなど画一的な報告はなされていない。他にも液相中の反応において溶媒も固体触媒表面に吸着するはずであるが、溶媒の吸着を考慮して立式している報告はなく、アセトンなどの基質を過剰に加えることで基質かつ液体溶媒として反応速度を検討している例においても、過剰に基質が存在することで反応を阻害した報告[58]とそうではない報告[53,56,60]に分かれている。

一方、水が溶媒として多量に存在していると考えられる高温高压水中における表面反応の解析にも LH 機構が用いられているが、ほとんどの報告において水が多量にあることを考慮した考察がなされている(表 1.4)[40-42,44,45,68]。(1.16)式において水が吸着する項を導入するため、

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kK_A K_B [A][B]}{(1 + K_A[A] + K_B[B] + K_H[H_2O])^2} \quad (1.18)$$

となり、水は基質に比べ大量に存在するため、

$$K_H[H_2O] \gg K_i[i] \quad (1.19)$$

と仮定すると(1.18)式は

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kK_A K_B [A][B]}{(K_H[H_2O])^2} \quad (1.20)$$

と表される。

液固不均一反応においても上記と同様の仮定をする必要があると考えられるが、そのような仮定をしている報告は調べた限りではなく、そのため液体と気体の中間の物性値を持つ高温高压水の反応機構についてもより詳細な検討が必要であると考えられる。

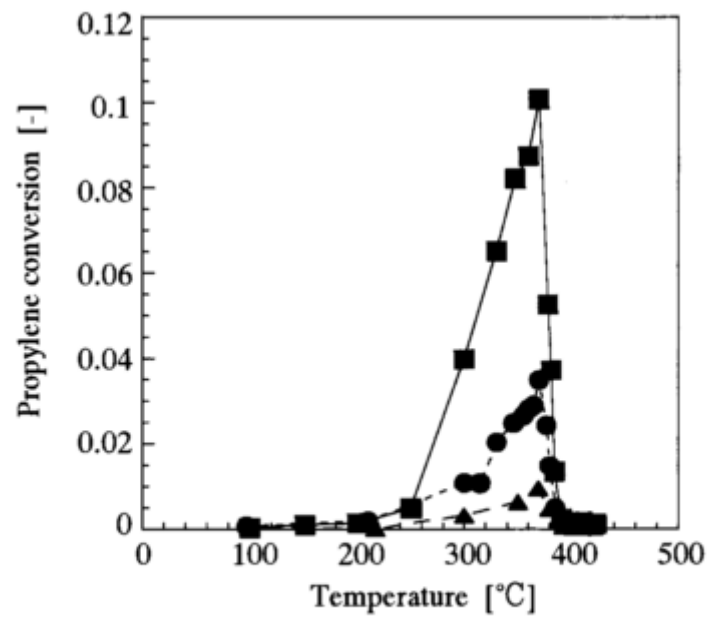


Figure 2. Temperature effect on propylene conversion with three different catalysts at 25.5 MPa (catalysts: ■, MoO₃/Al₂O₃; ●, Al₂O₃; ▲, no catalyst).

図 1.10 プロピレンの転化率と温度の関係[41]

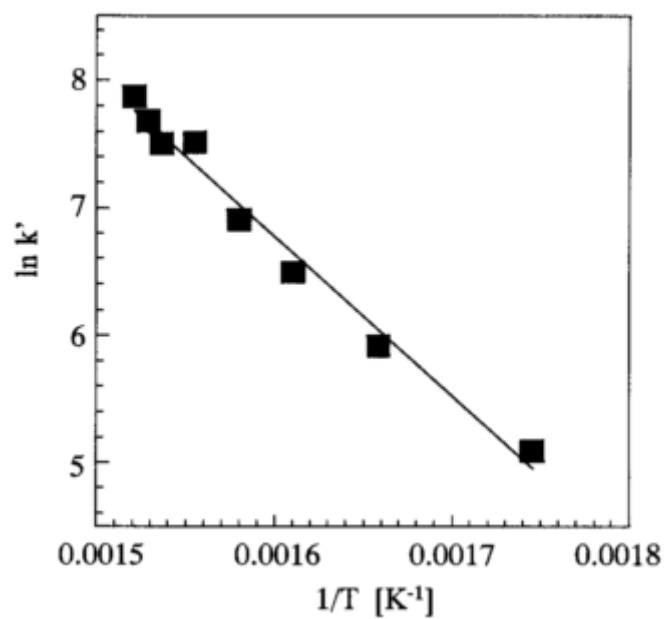


図 1.11 プロピレンの擬 1 次速度定数を $K_w^{0.40}$ で割った値 k' と温度の関係[41]

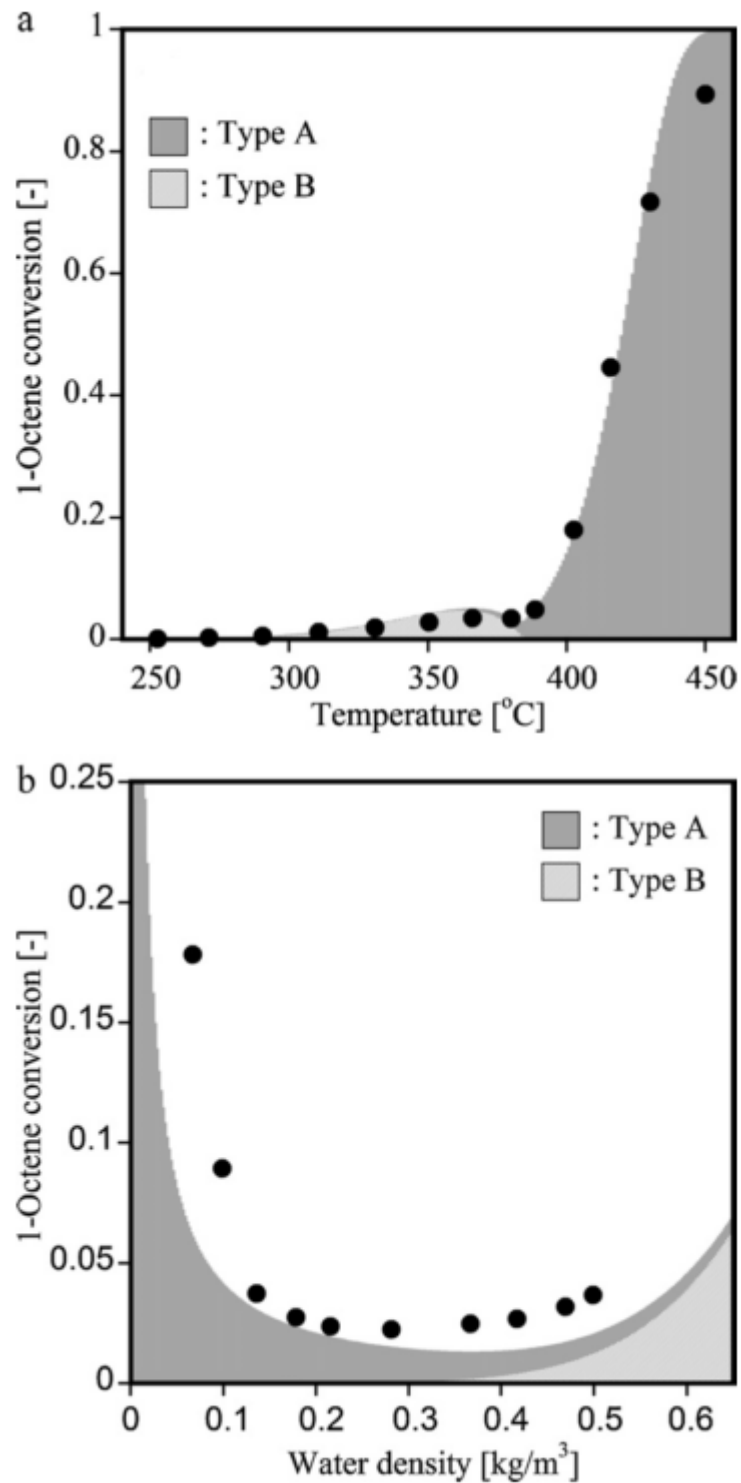


図 1.12 オクテンの転化率[42] ●: 実験データ
 (a)温度依存性(25 MPa, $W/F=8.0 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$)
 (b) 水密度依存性(390°C, $W/F=2.4 \times 10^3 \text{ kg s/m}^3$)

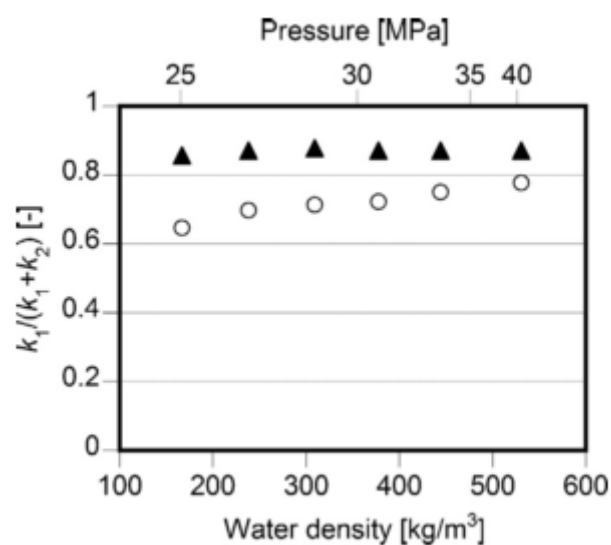


図 1.13 水密度と生成物選択性(400°C)[45] ▲: WO₃/TiO₂, ○: TiO₂,
 k_1 : グリセリンから 3-Hydroxypronionaldehyde への脱水,
 k_2 : グリセリンから Hydroxyacetone への脱水

表 1.2 有機人名反応において 2 分子間 C-C 結合生成反応の
触媒の性質とその反応数[49]

触媒の性質	塩基	酸性	酸・塩基両方	その他
反応の数[個]	14	1	1	7

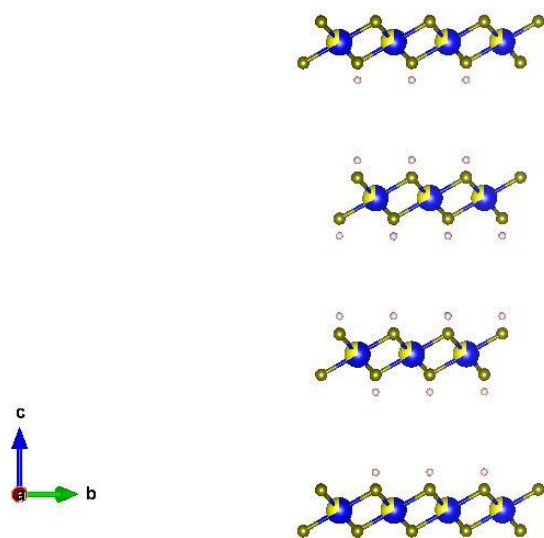


図 1.14 LDH の構造[61]
(●: Mg, ●: Al, ●: O, ○: H)

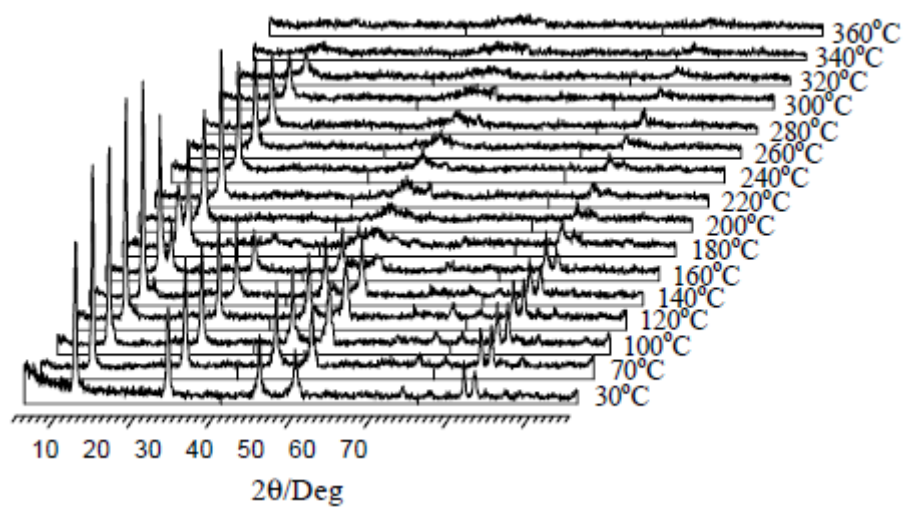


図 1.15 LDH の XRD 結果の温度依存性[63]

表 1.3 固体塩基触媒を用いたアルドール縮合の反応機構

反応相	溶媒	触媒	基質		機構	引用番号
Liquid	propanal/water=97/3	Pd/Mg(Al)O	propanal	benzaldehyde	LH	53
	acetone	LDH	acetone	citral	LH、表面反応が律速	54
	acetone	LDH	acetone	acetone	反応機構に言及なし(反応速度はアセトンに2次)	56
	ethanol	LDH	acetone	benzaldehyde	LH	58
	acetone	LDH	acetone	benzaldehyde	LH	60
	ethanol	Ba(OH)2	acetone	benzaldehyde	LH	65
	水	Mg-Zr/Mg-Al	acetone	furfural	LH、水素引き抜きが律速	52
	acetone	MgO	acetone	citral	LH-Hougen-Watson機構、水素引き抜きが律速	66
	He	Mg-Zr	acetone	acetone	LH、水素引き抜きが律速	67
Gas	N2	LDH	acetaldehyde	acetaldehyde	LH	51

表 1.4 高温高圧水中の反応機構

高温高圧水	反応の種類	触媒	基質		反応機構 LH (水過剰と仮定)	引用番号
	水和	TiO ₂	propylene	H ₂ O		40
	水和	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	propylene	H ₂ O		41
	水和	TiO ₂	1-octene	H ₂ O		42
	脱水	WO ₃ /TiO ₂	glycerol			44
	脱水	TiO ₂ & WO ₃ /TiO ₂				45
	水性ガスシフト	Ru/C	CO	H ₂ O		68

1.5 本研究の目的

1.2-1.4 章にかけて高温高压水、有機合成そして固体触媒について述べてきた。高温高压水は温度・圧力によって物性を連続的に変化させられることから化成品やバイオマスリファイナリーの連続式有機合成の溶媒として期待されており、また高温高压水中で固体触媒を利用することで水物性と触媒の相互作用による反応制御の可能性が示されている。一方で化成品合成のために必要な 2 分子間 C-C 結合生成反応に関する水物性の影響に関する知見は乏しく、また C-C 結合生成反応に重要な固体塩基触媒に関する高温高压水中の報告が少ない。これらの課題を解決することで化成品合成を目指した高温高压水中の有機合成反応場としての可能性は大きく広がり、また高度な反応制御の知見獲得にもつながると考えられる。

本研究では高温高压水中における連続式有機合成に向けて、高温高压水中の固体塩基触媒を用いた 2 分子間 C-C 結合生成反応に対する水の物性効果を明らかにすること及びより高活性であり、触媒構造を用いた反応制御性を有する固体塩基触媒の探索を目的とした。温度・圧力によって水物性を変化させ、その物性変化が反応に与える影響を反応工学的解析によって検討した。本研究では 2 分子間 C-C 結合生成反応としてアセトンとベンズアルデヒドによるアルドール縮合を用い、一般的な固体塩基触媒の代表として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を、高活性かつ構造による反応制御性を有する固体塩基触媒を目指して層状化合物である Mg-Al 複水酸化物(LDH, $\text{Mg}/\text{Al}=3.0$)を用いた。

本研究では大別して以下の 2 点について実験的な検討及び既往の報告との比較によって考察を行った。

1. 高温高压水中における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いたアルドール縮合の反応機構及び水物性の影響を明確化。
2. 高活性かつ層構造を用いた反応制御が可能であると考えられる LDH の高温高压水中の安定性及びその活性の検討。

本論文では 1.について第 3 章で、2.について第 4 章で報告する。

第2章 実験方法

2.1 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

- ・水

蒸留水(蒸留装置アクエリアス(RFD240HA ADVANTEC 製)にて精製)

- ・反応基質

アセトン 和光純薬工業製 試薬特級 純度>99.5%

ベンズアルデヒド 和光純薬工業製 試薬特級 純度>98.0%

安息香酸 和光純薬工業製 試薬特級 純度>99.5%

- ・標準物質

ベンジリデンアセトン(ベンザルアセトン) 和光純薬工業製 和光特級 純度>97.0%

4-methyl-3-penten-2-one 東京化成工業製 純度>95.0%

イソホロン 和光純薬工業製 和光特級 純度>97.0%

- ・希釈溶媒

メタノール 和光純薬工業製 試薬特級 純度>98.0%

- ・触媒

硝酸マグネシウム六水和物 和光純薬工業製 試薬特級 純度>99.0%

硝酸アルミニウム九水和物 和光純薬工業製 試薬特級 純度>98.0%

水酸化ナトリウム 粒状 和光純薬工業製 試薬特級 純度>97.0%

炭酸ナトリウム(無水) 和光純薬工業製 試薬特級 純度>99.8%

- ・ICP 測定用

アルミニウム標準液 関東化学製 化学分析用(JCSS)

ICP 混合標準液 D 関東化学製 ICP 発光分光分析用

- ・ HPLC 移動相用

アセトニトリル SIGMA-ALDRICH 製 HPLC 用 純度>99.9%

りん酸 関東化学製 特級 純度>85.0%

りん酸二水素カリウム 関東化学製 特級 純度>99.5%

和光純薬工業製 試薬特級 純度>99.5%

2.2 実験操作

実験は主に管型流通式反応装置を用いて行い、高温高圧水で触媒を調整する際には回分式反応器を用いて行った。装置および実験手順について以下に示す。

2.2.1 固定床流通式反応装置

管型流通式反応装置を用いた実験は、毎回反応容器を調整する必要がある回分式反応器に比べ、容易に反応温度、圧力、そして滞留時間を変化させることが可能なため、本研究で使用する事とした。装置は予熱部、混合部、反応部、冷却部、圧力制御部で構成されており、装置の概念図を図 2.1 に示す。

- ・ 装置の仕様

高圧ポンプ

蒸留水側: インテリジェント HPLC ポンプ PU-2080 型 日本分光製

有機物側: ISCO 社 MODEL 260D 日科機バイオス株式会社

背圧弁: バックプレッシャーレギュレーター SCF-Bpg 型 日本分光製

ヒーター

予熱部 1: SH-OMT 日陶科学株式会社

予熱部 2: セラミックス電気管状炉 ARF-50KC アサヒ理化製作所製

予熱部 3: IM-2-200 坂口電熱製

混合・反応部: GC-353B GL-Science 製

- ・ 送液部

蒸留水と基質は別々のラインで送液した。溶存酸素が反応に与える影響を排除するために、蒸留水は窒素で 30 分程度バブリングした後に使用した。HPLC ポンプでは有機物の送液が不安定になる可能性があったため、安定して送液可能なシリンジポン

プ(日科機バイオス社製)を使用した。

- ・予熱部

蒸留水の予熱部は 3 つのヒーターによって構成されている。蒸留水は主に 2 台の電気炉を用いて余熱を行い、予熱部から混合部へ至るラインには保温のため、ヒーター及び断熱材(イソウール)にて保温されている。また反応基質を送るラインでは、基質が混合前に変質してしまうことを防ぐために冷却部を設け、混合直前まで冷却されている。

- ・混合部

混合部には、流路内径を狭め、レイノルズ数を増加させることで混合効率を高めた 1/16 inch サイズの Low Dead Volume の T 字継ぎ手を用いた。混合後の温度を熱電対を用いて計測し、この部分が所定の温度になるように予熱部の装置の温度を調整した。

- ・反応部

反応管として、材質 SUS316、外径 3/8 inch(肉厚 1.24 mm)、全長 10-15 cm のチューブを使用した。分級し、粒径をそろえた触媒を反応管に充填し、反応管上下にフィルター(SUS316 製、孔径 10 μm) 触媒が反応管外に流出しないようにした。

- ・冷却部

反応部から流出した溶液の反応を即座に停止させるため、反応直後に外部冷却装置に冷却水を並流方向に流して冷却を行った。

2.2.2 実験手順

ベンズアルデヒドは水にほとんど溶解せず、水溶液として送液できなかった。そのため、反応基質であるアセトンに溶解させ、ベンズアルデヒド/アセトン溶液として実験に用いた。またベンズアルデヒドは空気中で非常に酸化されやすいため、窒素雰囲気としたグローブボックス内で取り扱うこととし、また溶液の保管やポンプに充填する際にも酸素と接触しないように、図 2.2 に示す密閉容器を作製、使用した。サンプリングに関しては、水と有機物が分離して出てくる可能性があったため、15 mL 程度サンプリングした。以下に流通式反応装置を用いた実験における手順を示す。

- ① 蒸留水をビンに入れ、30 分程度窒素バブリングを行う。バブリング終了後、窒素でビン内を加圧したまま保持する。
- ② 窒素置換したグローブボックス内で所定の濃度のベンズアルデヒド/アセトン溶液を作製し、密閉容器(図 2.2)にて保管する。窒素で密閉容器を加圧後、作製した反応溶液をアセトンで洗浄してあるシリンジポンプに詰める。
- ③ 所定の重量の触媒を反応管に詰めた後、流通式反応装置に取り付ける。蒸留水を流ながら、背圧弁を所定の圧力まで 1 MPa ずつ上昇させる。
- ④ 所定の圧力に到達後、反応装置内に漏れがないことを確認し、ヒーターを稼働させ、装置の温度を上昇させる。反応器の温度が所定の温度に到達後、反応基質を流し始め(水流量: 1.00 mL/min、有機物流量: 0.2 mL/min)、温度が安定するまで 1 時間程度待つ。
- ⑤ 所定の温度、圧力になっていることを確認した後、10 分間定常状態待ちをする。
- ⑥ 生成物を所定の時間(6-10 分)、サンプル瓶に採取する。
- ⑦ 温度、または圧力を変化させ、⑤-⑥を繰り返す。
- ⑧ 全ての条件が終了した後、圧力を維持した状態でヒーターの温度を下げ、反応器の温度が 50℃程度になるまで装置を冷ます。
- ⑨ 生成物を所定の時間、サンプル瓶に採取し、この時の溶液の成分をゼロ点とみなし、解析に用いる。
- ⑩ 背圧弁の圧力を 1 MPa ずつ、0 MPa まで下げる。(実験終了)

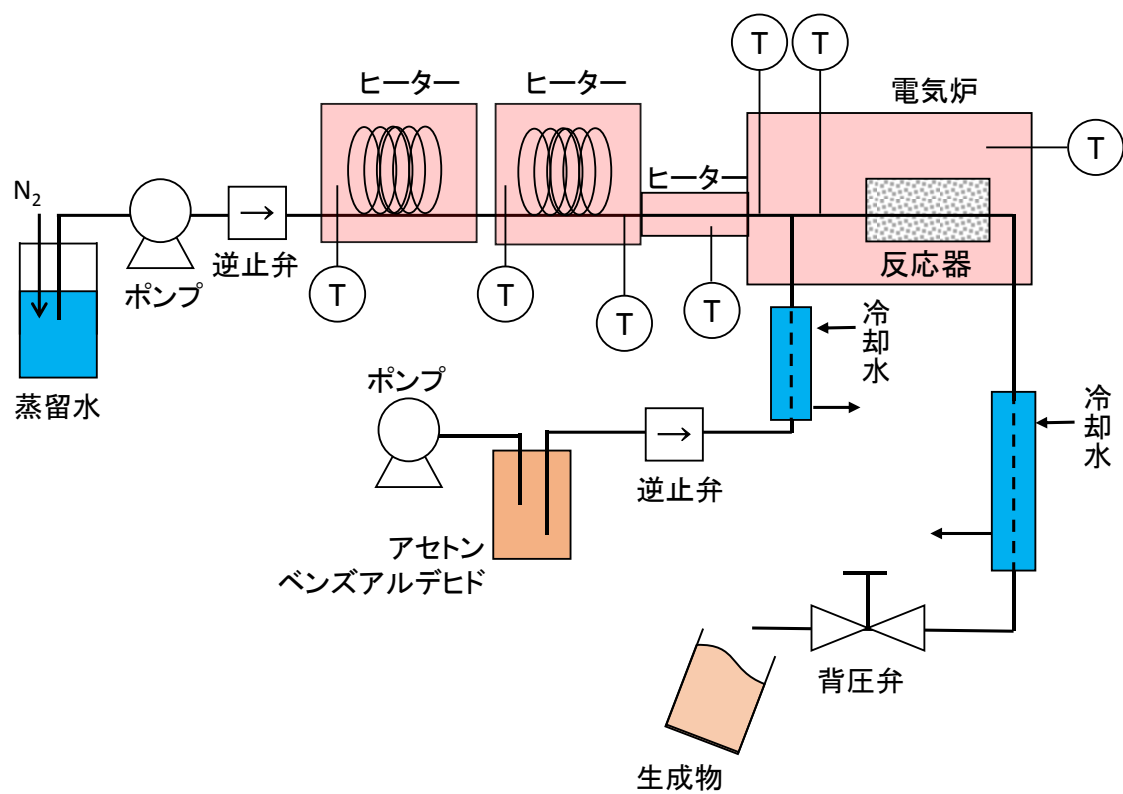


図 2.1 固定床流通式反応装置

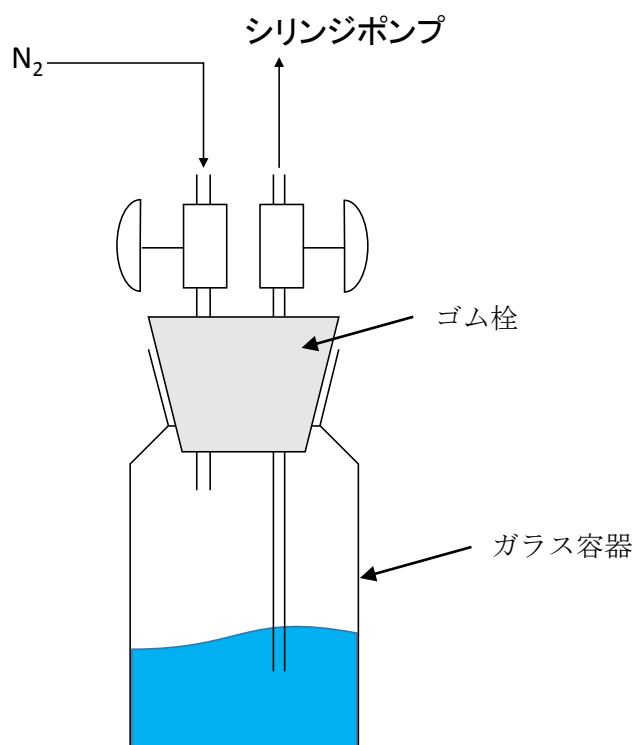


図 2.2 ベンズアルデヒド/アセトン溶液保管容器

2.2.3 回分式反応器及び実験手順

回分式反応器は、実験毎に反応器を調整する必要ため誤差が大きいといったデメリットがある一方で、反応器の体積が大きくし易く多くの基質を反応させることができるというメリットがある。本研究で触媒を調整する際には、多くの触媒を高温高压水中で処理する必要があるため、回分式反応器を用いて実験を行った。以下に手順を示す。

- ① 反応器として図 2.3 に示すような、SUS316 製(外径 3/8 inch, 肉厚 1.24mm, 全長 12.5 cm)チューブを用いた。窒素置換したグローブボックス内で、触媒、及び反応温度で所定の圧力になるように蒸留水を封入し、キャップユニオンを取り付ける。
- ② 反応温度に加熱しておいたサンドバスに、回分式反応器を入れる。
- ③ 所定の時間経過後、サンドバスから反応器を取り出し、大量の水を用いて外部冷却を行う。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。

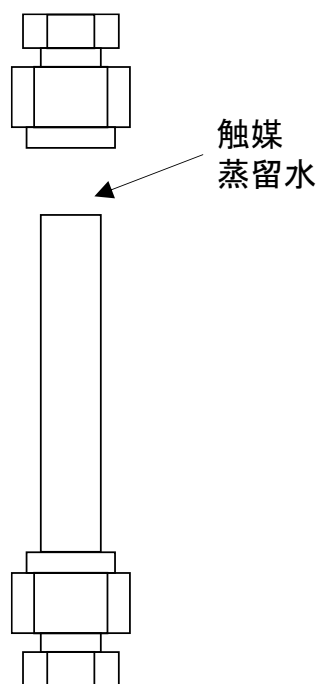


図 2.3 回分式反応器

2.3 触媒調整方法

本研究で使用した触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$, Hydrotalcite の調整方法を以下に示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は Hydrotalcite の調整方法[69]と同じ前駆体の量を採用し、また $\text{AlO}(\text{OH})$ は金属硝酸塩の硝酸イオンと塩基溶液のナトリウムイオンの物質量が等しくなるようにそれぞれの基質の量を調整して、目的触媒を作製した。以下に使用した機器の使用及び、代表例として Hydrotalcite の作製方法を示す。

- ① 蒸留水 150 mL、硝酸マグネシウム六水和物 28.756 g、硝酸アルミニウム九水和物 14.199 g を混ぜ合わせる。
- ② ①とは異なる容器に蒸留水 200 mL、炭酸ナトリウム 2.12 g、水酸化ナトリウム 12.8 g を混ぜ合わせる。
- ③ ②の溶液を攪拌(500 rpm 程度)させながら、60℃まで加熱する。
- ④ ①の溶液を 5 mL/min 程度で③に滴定する。滴定を開始すると溶液が白濁し始める。

- ⑤ 滴定終了後、80℃、常圧で 24 h 乾燥させる。
- ⑥ 乾燥後、遠心分離機で固液を分離し、固体を加圧ろ過機に入れる。蒸留水を用いて、固体を洗浄し、洗浄後の溶液の pH が安定するまでろ過し続ける(5 – 10 L)。
- ⑦ 洗浄後の固体を 100℃、常圧で乾燥させる。
- ⑧ 550℃、8 h(5 K/min 昇温)でマッフル炉にて焼成。
- ⑨ 乳鉢にて触媒を粉碎後、加圧錠剤成型機(φ20 mm)にて、10 分間 32 MPa でプレスし、触媒を成型する。
- ⑩ 乳鉢を用いて、触媒を顆粒状に粉碎し、ふるいを用いて 300-500 μm に分級する。
- ⑪ 触媒を蒸留水で洗浄後、80℃の真空乾燥機で一晩乾燥させる。
- ⑫ 550℃、8 h(5 K/min 昇温)でマッフル炉にて焼成。

以上の手順で触媒を調整し、調整後の触媒はデシケーターにて保存した。

2.4 分析手法

以下に本研究で使用した分析機器について示す。

2.4.1 高速液体クロマトグラフ(HPLC)

本研究の分析は主に HPLC を用いて試料を分離、UV 検出器を用いて定性・定量した。UV 検出波長は試料をすべて測定できる 220 nm とした(LDH を用いた一部の実験では 254 nm も用いた)。また反応基質及び生成物のピークが重ならないようにアセトニトリルと水溶液の比率を調整(緩衝溶液：アセトニトリル = 4 : 1)し、また生成物の 1 つである安息香酸($pK_a = 4.00$ [2.3])の定量性を向上させるため、緩衝溶液の pH を 2.1 に調整し、安息香酸が非解離の状態で行分析できるようにした。

基質のベンズアルデヒド、生成物のベンザルアセトンには水にほとんど溶解しないため、サンプリングした溶液の容量(アセトンは水とみなし、混合による溶媒密度の変化はないものと見なして体積を計算)と同量のメタノールを加えることで、水に不溶な成分を溶解させ、均一な溶媒としてから分析に使用した。メタノールの密度は 0.791-0.793 g/mL であったため 0.792 g/mL とすると、水/メタノール=100 vol%水溶液には 44.2 wt%メタノールが含まれていることとなる。44 wt%メタノール水溶液の密度は 0.9272 [g/cm³][9]であるため、分析サンプルの濃度に 1.93 を乗じた値を採取したサンプルの濃度として解析に使用した。

・使用機器

型式: LC-10A シリーズ(島津製作所製)

制御プログラム: CLASS-VP

システムコントローラ: SCL-10A VP

送液ポンプ: LC-10AD VP

UV 検出器: SPD-10A VP

オートサンプラー: SIL-10AD VP

オーブン: CTO-10A VP

デガッサ: DGU-12A

・使用カラム及び条件

カラム: Finepak SIL C18S 日本分光製

移動相: 100 mM リン酸カリウム緩衝溶液(pH=2.1)[70] : アセトニトル = 4 : 1

UV 検出波長: 220 nm 及び 254 nm

オーブン温度: 40°C

流量: 1 mL/min

サンプル注入量: 20 μ L

2.4.2 質量分析計付きガスクロマトグラフ(GC-MS)

反応生成物の定性のために GC-MS を用いた。また、東京大学環境安全研究センター柏支所の所有する装置を使用した。

・使用機器

型式: GCMS-QP2010(島津製作所製)

制御プログラム: GCsolution

カラム: InerCap Pure WAX(GL-Science 製) 内径 0.25 mm, 全長 30 m, 膜厚 0.25 μ m

2.4.3 X 線回折法(XRD)

調整した触媒構造の同定、LDH における層間距離の計算、及び使用前後における触媒構造の変化を調べるために XRD を用いた。構造の同定には、物質の PDF カード及び既往の報告と比較することで行った。また、東京大学物性研究所 x 線測定室の所有

する装置を使用した。

型式: SmartLab(リガク製)

線源: Cu-K α

電圧: 40 kV

電流: 30 mA

・参照した PDF カード番号

00-021-1307: AlO(OH)

00-029-0063: γ -Al₂O₃

01-075-1525: MgO

01-083-0114: Mg(OH)₂

01-075-4396: MgAl₂O₄

2.4.4 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)

高温高压水中における触媒成分の浸出量を調べるために ICP-MS を用いた。また、東京大学環境安全研究センター柏支所の所有する装置を使用した。

型式: ICPM-8500(島津製作所製)

ガス: Ar

2.5.5 窒素吸着法

反応に用いる前後の触媒の表面積、細孔径及び細孔体積を計測するために窒素吸着法を用いた。測定は調整した触媒(300-500 μ m)をそのまま使用した。前処理として、反応前の触媒は 300°C, 2h、反応後の触媒は 80°C で半日真空乾燥後、120°C でさらに 6 h 乾燥させた。

・使用機器: NOVA 2200e(Quantachrome INSTRUMENTS 製)

2.5 用語の定義

以下において本論文で使用する用語の説明をする。

・転化率(X)・収率(Y)

転化率とは反応前後において物質が変化する割合のことを示し、収率とは生成物が基質からできた割合を示す。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、以下のように転化率(X)、収率(Y)を定義する。

$$X_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

$$Y_P = \frac{[P]}{[A]_0}$$

([C]: C 濃度[mol/L]、下付き'0'は初期状態を示す。A: アセトン、
P: ベンザルアセトン、B: ベンズアルデヒド)

・選択率(S)

選択率は基質の変化の割合に対して、生成物になった量の割合を示す。転化率・収率と同様に、反応前後において溶液の体積変化がないものとして以下のように選択率(S)を定義する。

$$S_A = \frac{[P]}{[A]_0 - [A]}$$

・カーボンバランス

本検討においてカーボンバランスはベンズアルデヒド及びその生成物の総量をその初期濃度で割った値である。この値が 1 から外れるほど副生成物などが定量できていないことを表す。

$$C_{Balance} = \frac{[B] + [P] + [Byproduct]}{[B]_0}$$

・滞留時間($t[s]$)

滞留時間とは、反応基質が反応管を通過するために要する時間であり、この時間中反応が進行すると考える。無触媒条件で実験した際の反応時間として使用した。

・接触時間(W/F [cat·g s/cm³])

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、接触時間を反応時間として使用した。以下のように接触時間(W/F)を定義する。

$$W/F = \frac{\text{weight of catalyst [g]}}{\text{volumetric flow rate [cm}^3/\text{s]}}$$

第3章 高温高压水中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の固体塩基触媒反応

本検討において、流体の物性値は既往の報告を参考にした[71,72]。

3.1 触媒のキャラクタリゼーション

100 °C で乾燥後 550 °C で焼成する前と焼成後の触媒の触媒構造を示す XRD 結果を図 3.1 に示す。図 3.1 から焼成前には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、焼成後には MgO が生成していることが示された。また図 3.2 に 250、350、400、450°C で使用した触媒の XRD 結果を示す。図 3.2 より検討を行った全ての温度域において $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成していることが示された。触媒活性を検討する際に、使用している触媒構造を明確にする必要があるが、 MgO が高温高压水処理後に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 構造をとることが示されものの、この触媒の変質が昇温昇圧過程または降温降圧過程で生じるのか検討することは実験的に不可能であった。しかし、降温降圧過程で触媒構造が変質する可能性は薄いことから、実験で使用している触媒はすべて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であるとして、触媒活性の検討を行った。

3.1.1 見かけの触媒密度

見かけの触媒密度は、錠剤として成形した後に測定した。直径 20 mm 錠剤成形後に重量とペレットの厚みを測定し、見かけ密度を求めた。触媒の厚さは電動ノギスを用いて 4 回測定し、平均値を厚さとして使用した。その結果見かけの密度は 1.73 g/cm³ となった。

3.1.2 触媒表面積及び細孔について

成形した触媒 MgO 及び高温高压処理後の触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の窒素吸着測定結果についてそれぞれ図 3.3 に、また BJH 法[73]による面積細孔径分布を図 3.4、3.5 に示す。また MgO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ それぞれの表面積、細孔径そして細孔体積を表 3.1 に示す。高温高压水で MgO を処理すると細孔径が小さくなり、表面積及び細孔体積も小さくなることが示された。また図 3.5 より細孔径が 3.72 nm であることから $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はミクロ孔(< 2 nm)に近いメソ孔(2-50 nm)のみを有する触媒であることがわかる。

3.1.3 物質移動過程

反応において、一番遅い過程を律速段階と呼ぶ。反応基質が常に多く供給され、反

応が遅い場合を反応律速といい、逆に反応が早く反応基質の供給が追い付かない場合を拡散律速という。触媒反応において、検討している反応が反応律速か拡散律速かを評価することが重要である。超臨界流体は拡散係数が大きいため拡散律速になりにくいものの、低濃度及び見かけの反応速度が遅い場合には拡散律速になる可能性があるため、物質の移動過程(触媒外表面及び触媒細孔内拡散)について検討を行った。拡散律速は低濃度、及びポンプの流速が小さい時に生じ易いため、ベンズアルデヒドについて最も接触時間が小さいときについて検討した。拡散の影響を検討する際に用いる擬 1 次反応速度定数は目的生成物ベンザルアセトンへの選択率が 1.0 であると仮定し(後述する)、収率から求めた値を用いた。以下に検討方法を示す[74,75]。

(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ルデヒドが触媒表面に拡散する過程について検討する。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ルデヒ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、

$$k_c a_m ([B]_b - [B]_s) = -r_p \quad (3.1)$$

(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]、 $[B]$: ベンズアルデヒド濃度[mol cm⁻³](下付き添え字 b,s はそれぞれバルク、表面を示す。)、 r_p : 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

$$a_m = \frac{6}{d_p \rho_p} \quad (3.2)$$

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

であり、 r_p 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

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{Bm}} \quad (3.3)$$

(Sh: sherwood 数[-]、 D_{Bm} : ベンズアルデヒドの分子拡散係数[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[76]、

$$Sh = 2 + 1.1Sc^{1/3}Re^{0.6} \quad (3.4)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Bm}} \quad (3.5)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (3.6)$$

(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、 kc が計算できる。高温高圧水中でのベンズアルデヒドの拡散係数について以下の手法を用いて計算した。

・亜臨界水

既往の報告において[77]亜臨界水中の拡散係数の推算式として、Wilke-Chang[78]式を用いているため、本研究においても同様の手法で推算した。Wilke-Chang 式において

$$D_{Bm} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\varphi M)^{1/2} T}{\eta V_B^{0.6}} \quad (3.7)$$

(φ : 溶媒の会合定数(=2.6[78])、 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 : ベンズアルデヒドの標準沸点における分子容[cm³ g⁻¹ mol⁻¹](=101.5 [Å]³[79]))

・超臨界水

亜臨界水同様に既往の報告[77]において Einstein-Stokes 式を用いており、本研究においても同様の手法で推算した。

$$D_{Bm} = \frac{k_B T}{6\pi\sigma_B \eta} \quad (3.8)$$

(k_B : ボルツマン定数、 σ_B : ベンズアルデヒドの分子半径[Å])

上式からベンズアルデヒドの拡散係数を求める際に、(3.10)式[80]から推算した水の

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[77]。

$$\frac{D_{Bm}}{D_w} = \frac{\sigma_w}{\sigma_B} \quad (3.9)$$

$$\rho D_w = 2.24 \times 10^{-6} T^{0.763} \quad (3.10)$$

(D_w : 水の自己拡散係数[cm² s⁻¹]、 σ_w : 水の分子半径(=2.641 [Å][81])、

σ_B : ベンズアルデヒドの分子半径(=5.937 [Å][82])

以上の計算方法を用いて触媒粒子外表面の物質移動過程を見積もった結果を表 3.2 に示す。全ての結果で数%以下となり、この過程における拡散の影響は無視できると考えられる。

(2) 触媒粒子内における物質移動過程[3.5]

さらに、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ルデヒドに 1 次と仮定した場合、

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k \rho_p}{D_{eB}}} \quad (3.11)$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (3.12)$$

(ϕ : Thiele 数[-]、 R : 触媒半径(=0.4 [cm])、

D_{eB} : ベンズアルデヒドの有効拡散係数[cm² s⁻¹])

と表される[74]。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、

$$-r_p = \eta k [B] \quad (3.13)$$

と表される。Thiele 数が 5 以上ならば拡散律速、0.1 以下ならば反応律速とされ[75]、触媒有効係数が 1 に近いほど拡散の与える影響は少ないと考えられる。 D_{eB} が求められれば、粒子内拡散の影響を検討できる。 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形成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[76]、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。

$$D_{eB} = \frac{\varepsilon_i^2(1 + 3\varepsilon_a)}{1 - \varepsilon_a} \cdot \frac{1}{1/D_{KA}(r) + 1/D_{Bm}} + \varepsilon_a^2 \cdot \frac{1}{1/D_{KA}(r) + 1/D_{Bm}} \quad (3.14)$$

(ε : 空隙率[-]、 D_{KA} :クヌーセン拡散係数[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 Mg(OH)₂はメソ孔を有するが直径 3.72 nm と非常にミクロ孔(<2 nm)に近い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

$$D_{eB} = \frac{\varepsilon_i}{1/\varepsilon_i} \cdot \frac{1}{1/D_{KA}(r) + 1/D_{Bm}} \quad (3.15)$$

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、

$$\varepsilon_i = V_g \rho_p \quad (3.16)$$

(V_g : 細孔体積 [g cm⁻³])

また、クヌーセン拡散係数 D_{KA} は

$$D_{KA} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T}{M_B}} \quad (3.17)$$

(r_e : 細孔半径[m])

から計算できる。

以上の手法により計算した Thiele 数 ϕ 及び触媒有効係数 η を表 3.2 に示す。 ϕ は拡散律速となる 5 を超えることはなかったが、反応律速となる 0.1 に近いものの、0.1 以下にもならず、触媒有効係数は最も小さい値で 0.789 となった。本反応は完全な反応律速ではないが、 ϕ は 5 よりも十分に小さいと考えられるため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。したがって本研究において物質移動過程の影響を無視して検討する。

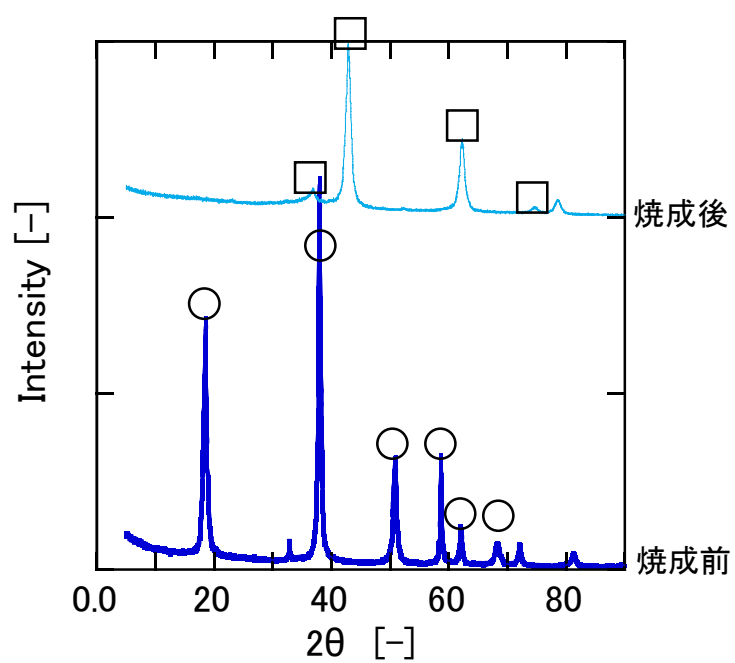


図 3.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 触媒の 550°C 焼成前後の XRD の測定結果
 □: MgO , ○: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

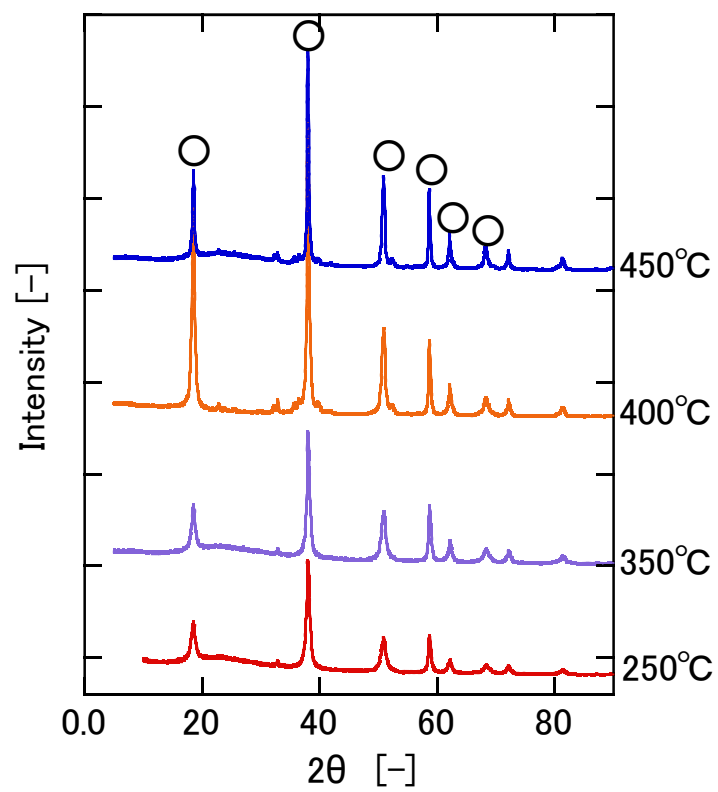


図 3.2 反応に使用した後の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の XRD 測定結果
○: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

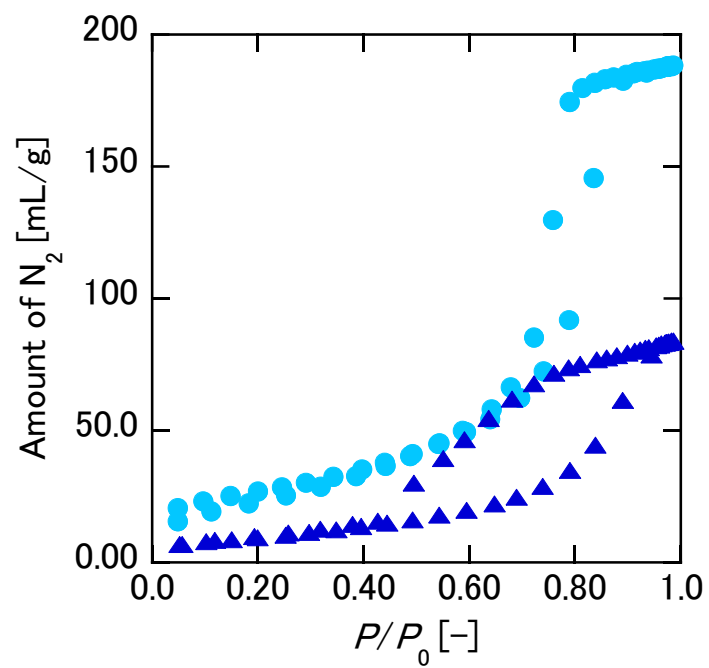


図 3.3 等温吸着線(●: MgO, ▲: 処理後 Mg(OH)₂)

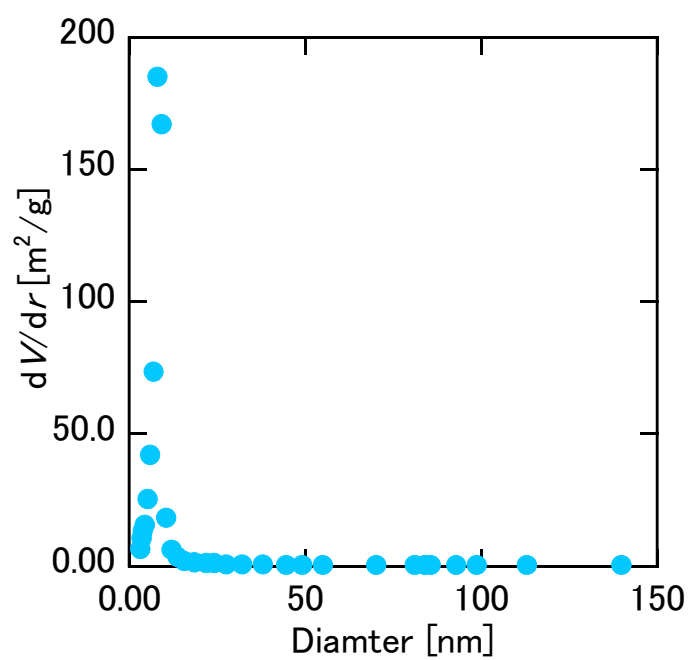


図 3.4 MgO の面積細孔径分布

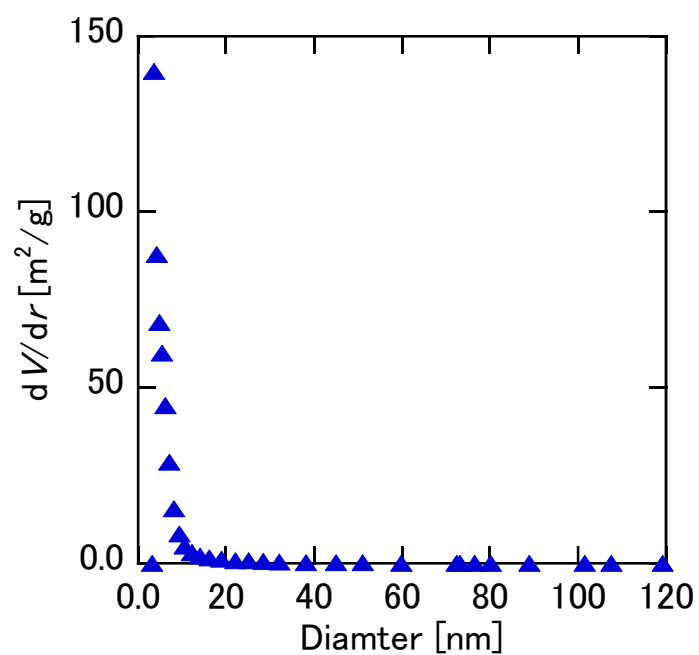


図 3.5 処理後 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の面積細孔径分布

表 3.1 MgO 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 触媒の表面積及び細孔の比較

	MgO	400°C 処理後 $\text{Mg}(\text{OH})_2$
S_{BET} [m^2/g]	93.3	35.9
細孔半径 [nm]	4.15	1.86
細孔体積 [cm^3/g]	0.321	0.172

表 3.2 物質移動過程の影響

基質	T [°C]	P [MPa]	$\frac{[B]_b - [B]_s}{[B]_b}$ [%]	D_{eB} [10 ⁻⁴ cm ² /s]	φ [-]	η [-]
ベンズ アルデヒド	400	25.0	0.397	0.642	0.651	0.813
		23.0	0.528	0.770	0.756	0.768
		26.5	0.514	0.543	0.712	0.787
		27.5	0.457	0.472	0.656	0.810
		29.0	0.682	0.374	0.781	0.758
		31.0	0.814	0.299	0.833	0.736
		32.5	0.783	0.274	0.803	0.749
	425	25.0	0.331	0.825	0.601	0.834
	450		0.448	0.952	0.707	0.789
	250		2.79×10 ⁻³	3.46	0.150	0.987
	300		7.56×10 ⁻³	3.64	0.282	0.955
	325		3.48×10 ⁻³	3.73	0.204	0.976
	350		2.77×10 ⁻³	3.81	0.196	0.978
	360		3.22×10 ⁻³	3.85	0.217	0.973

3.2 温度依存性の検討

アセトンとベンズアルデヒドのアルドール縮合をモデルとして、固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の活性の温度依存性について検討した。常温常圧においてアセトン及びベンズアルデヒドの濃度の比率が常に等しいように基質を調整したため、温度を変化させると両基質の濃度が変化することとなる。以下に条件を示す。添え字@ambient は常温常圧条件での値を示す。

・条件

温度: 250-450 °C

圧力: 25 MPa

[Acetone]_{0@ambient}: 1.56-2.05 [mol/L]

[Benzaldehyde]_{0@ambient}: 0.0455-0.0573 [mol/L]

3.2.1 生成物及び副生成物

反応後の溶液を GC-MS で分析した結果、目的生成物であるベンザルアセトンが生成していることが確認されたため、HPLC を用いて実験結果の定量を行った。250-450 °C でのアセトン、ベンズアルデヒド、安息香酸そしてベンザルアセトンの収率、またカーボンバランスの定量結果を図 3.6-3.15 に示す。HPLC のピークからも主な生成物がベンザルアセトンであることが示され、時間と共に目的生成物であるベンザルアセトン収率が増加することからアルドール縮合が進行することが確認された。副生成物としてアルドール生成物が中間体として考えられるが、ベンザルアセトンへの脱水過程が速いこと[83]、定量した生成物のみでカーボンバランスが 1.0 に近いことより生成物を十分に定量できていると考え、解析を行わなかった。副生成物はメシチルオキシド、ジアセトンアルコール、イソホロン、ベンジルアルコール、そして安息香酸が確認された。メシチルオキシド、ジアセトンアルコールはアセトン自身のアルドール縮合による生成物、イソホロンはメシチルオキシドとアセトンのアルドール縮合生成物と考えられる[84]。安息香酸とベンジルアルコールは 400 °C を超えると多く生成するようになるため高温かつ塩基性下で起きるカニツッァーロ反応による生成物と考えられる[85]。Scheme.1 にこれらの反応経路を示す。

一方で、ベンズアルデヒドの収率について、時間とともに小さくなる傾向は示すものの、ベンザルアセトンと比較して大きく変動し、それによってベンザルアセトンの

選択率が非常に大きく上下することが示された(図 3.16)。これはベンズアルデヒド濃度の減少量が初期濃度と比較して小さく、定量誤差の範囲内に入ってしまうことで収率が上下してしまい、ベンザルアセトンの選択率も大きく変化してしまったと考えられる。ベンズアルデヒドから生成する副生成物として安息香酸の定量も行ったが、最も生成した 450 °C、25 MPa であっても、収率はたかだか 2.1 %であること、また 400 °C 以下の条件では 1.0 %未満であること、またカーボンランスが 1.0 に近いことから副生成物はほとんど生成しないと考えられる。以上より、今後反応速度を検討する際にはベンザルアセトンの選択率が 100 %であると仮定して議論することとした。

3.2.2 速度論的検討

Mg(OH)₂ を用いたアルドール縮合の速度論的検討を行った。アルドール縮合の反応速度はベンズアルデヒドに 1 次と仮定すると、3.2.1 よりベンズアルデヒド濃度の減少速度とベンザルアセトンの生成速度が等しいため以下で表すことができる。

$$r = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^n[B] \quad (3.18)$$

(k : 反応速度定数、 $[A]$: アセトン濃度、 $[B]$: ベンズアルデヒド濃度、 $[P]$: ベンザルアセトン濃度)

アセトン濃度は反応速度に n 次と仮定した。ここで、アセトンはベンズアルデヒドに対して最も少ない条件においても 29.8 倍過剰条件で検討しているため、アセトンは過剰に含まれているとした。実際に図 3.6-3.3.13 からアセトンの収率は反応時間に関わらず、ほぼ一定であることがわかる。この仮定より

$$-\frac{d[B]}{dt} = k'[B] \quad (k' = k[A]^n \text{とした。}) \quad (3.19)$$

これを解くと、

$$-\ln Y_B = k't \quad (3.20)$$

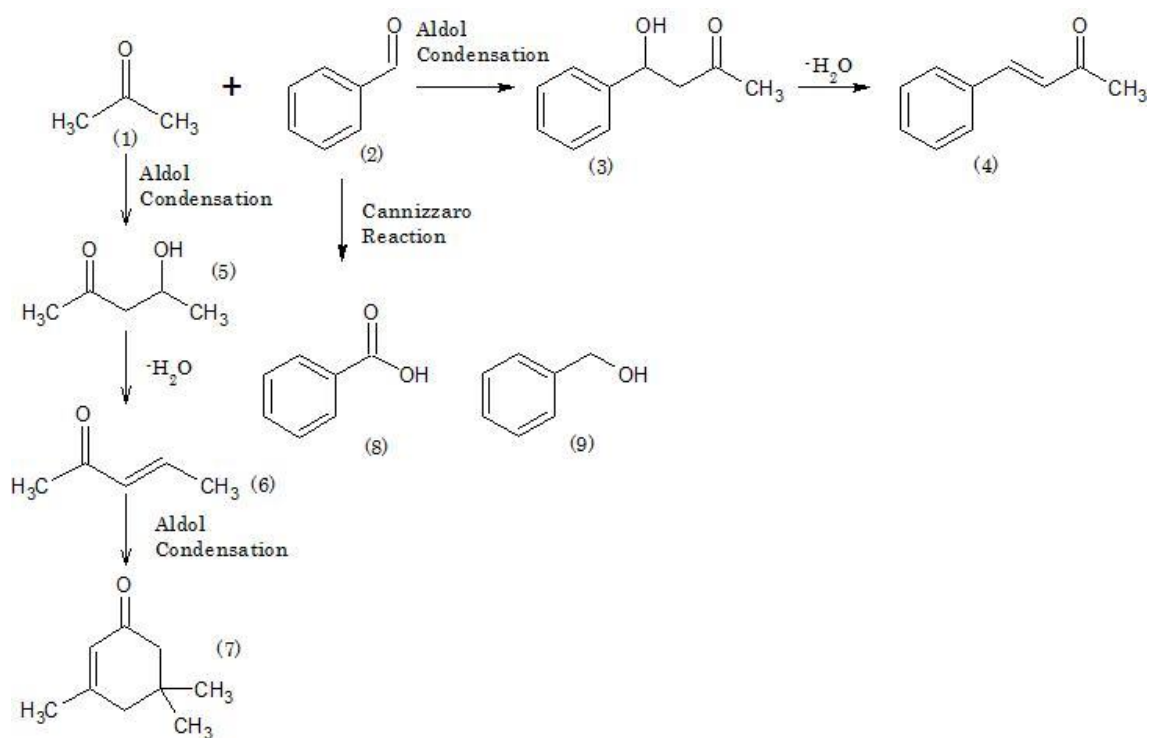
となる。ここでベンザルアセトンへの選択率が 100 %であることから、

$$[B]_0 = [B] + [P] \quad (3.21)$$

これを(3.20)に挿入すると、

$$-\ln(1 - Y_p) = k't \quad (3.22)$$

となる。従って、横軸に接触時間、縦軸に $-\ln(1 - Y_p)$ をプロットすると直線になり、その傾きが擬 1 次速度定数となることがわかる。図 3.14、3.15 に本実験結果を示す。図 3.14 及び 3.15 より同一温度において全てのプロットが直線に乗ることが示された。よって今後の検討において反応速度はベンズアルデヒドに 1 次であるとした。



Scheme 3.1 反応経路図

- (1) アセトン (2) ベンズアルデヒド (3) アルドール生成物 (4) ベンザルアセトン
 (5) ジアセトンアルコール (6) メシチルオキシド (7) イソホロン (8) 安息香酸
 (9) ベンジルアルコール

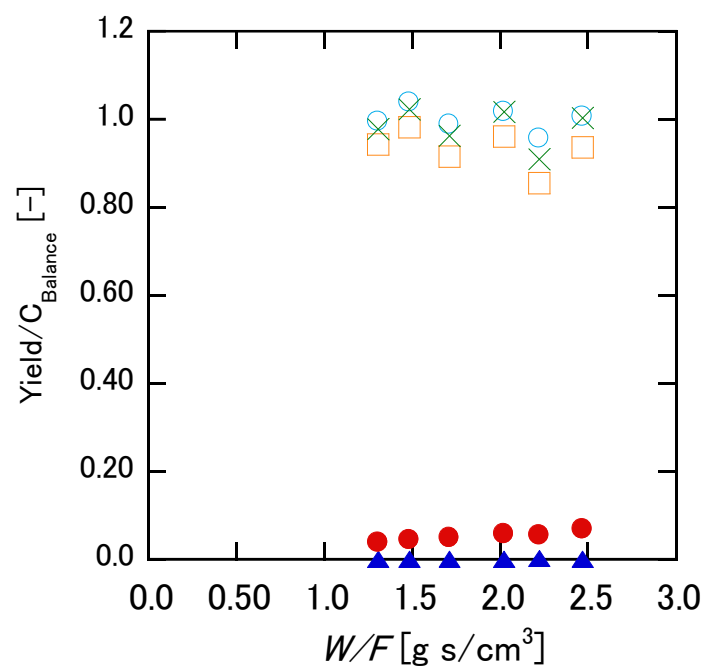


図 3.6 250°C、25 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

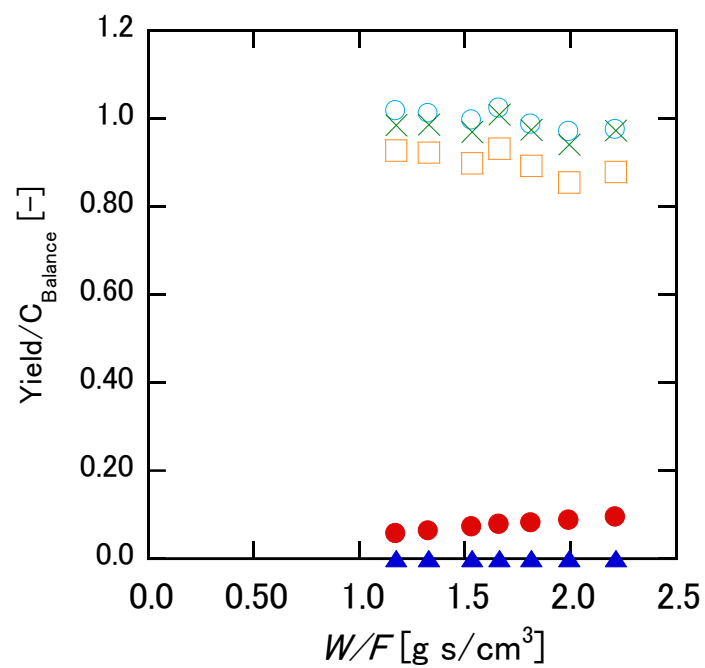


図 3.7 300°C、25 MPa における実験結果

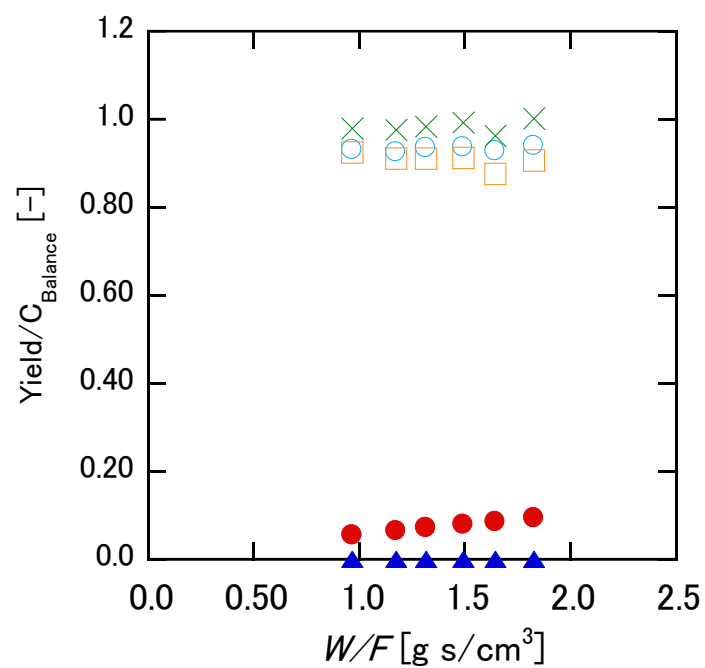


図 3.8 325°C, 25 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

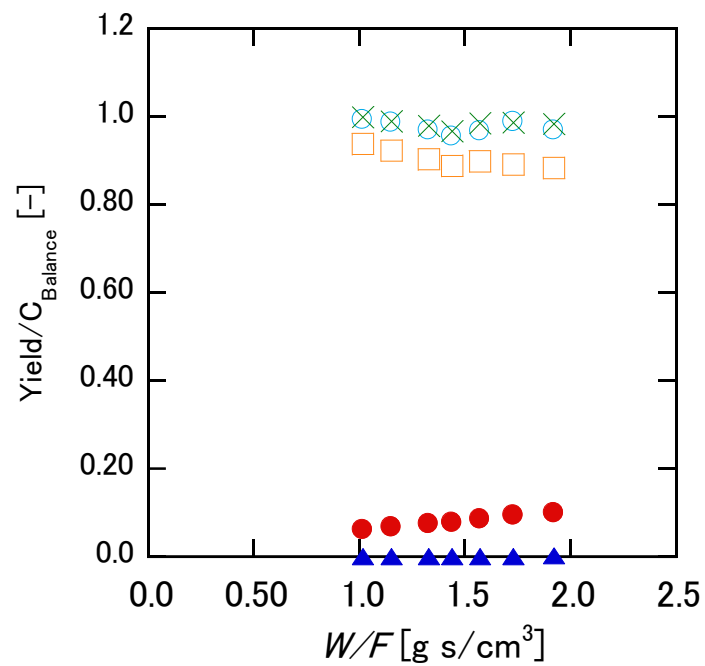


図 3.9 350 °C, 25 MPa における実験結果

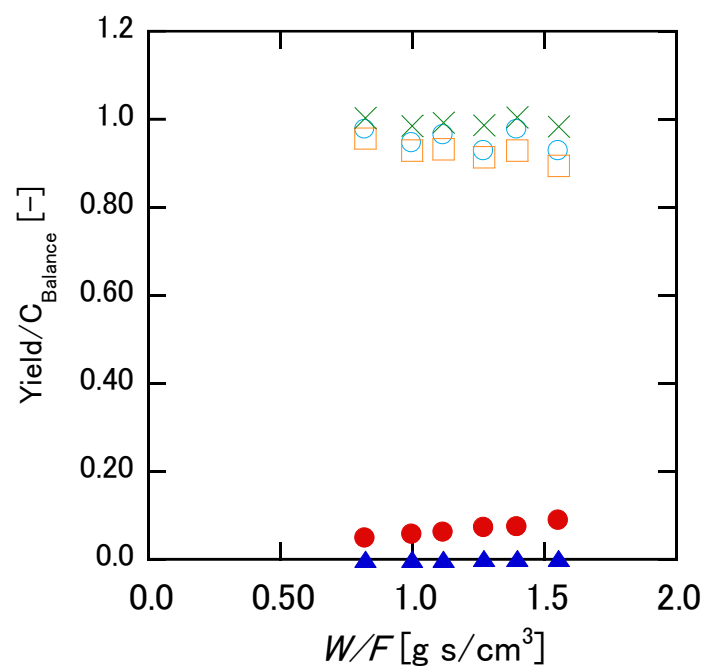


図 3.10 360°C, 25 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率, ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

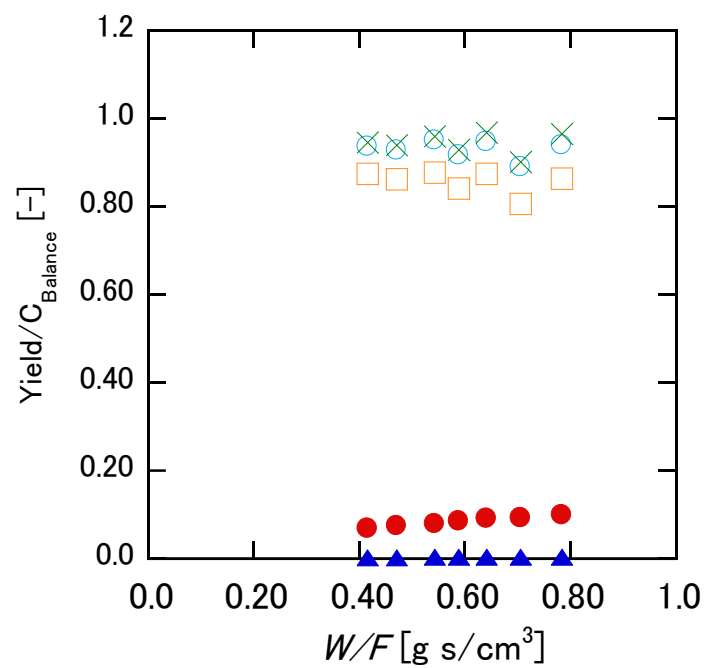


図 3.11 400 °C, 25 MPa における実験結果

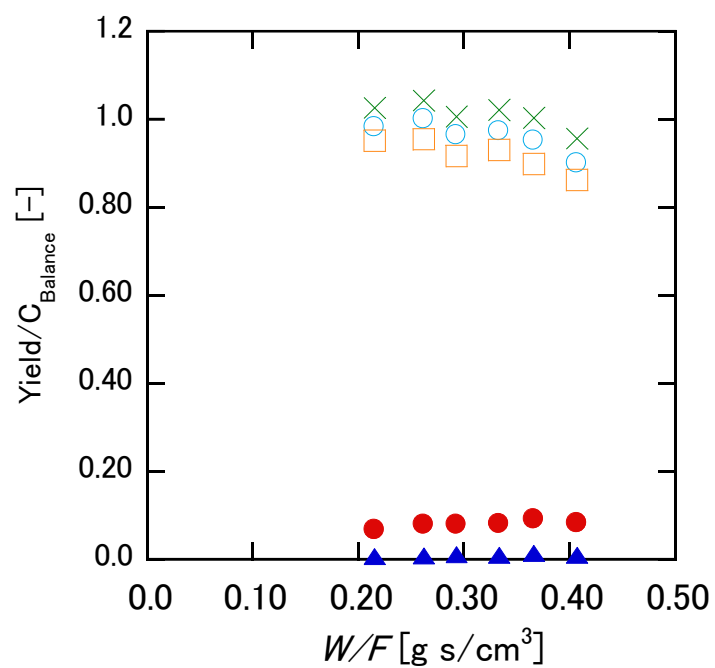


図 3.12 425°C, 25 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

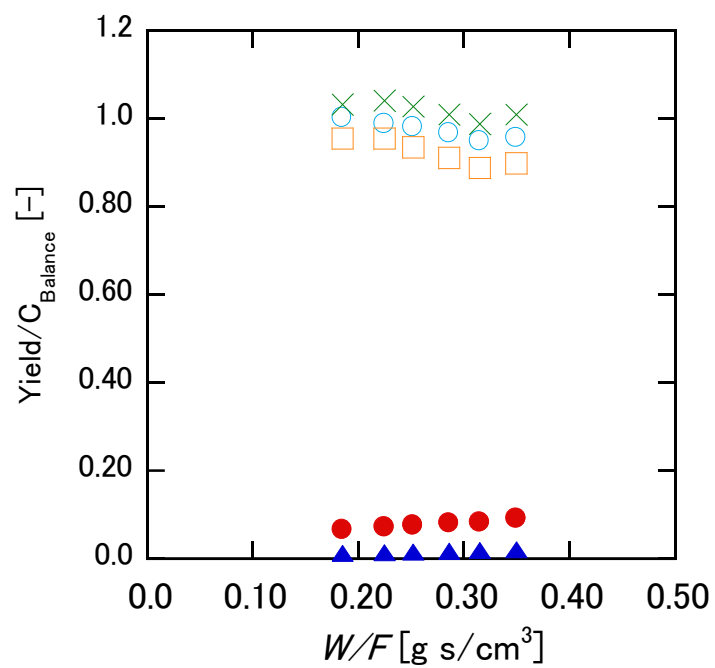


図 3.13 450°C, 25 MPa における実験結果

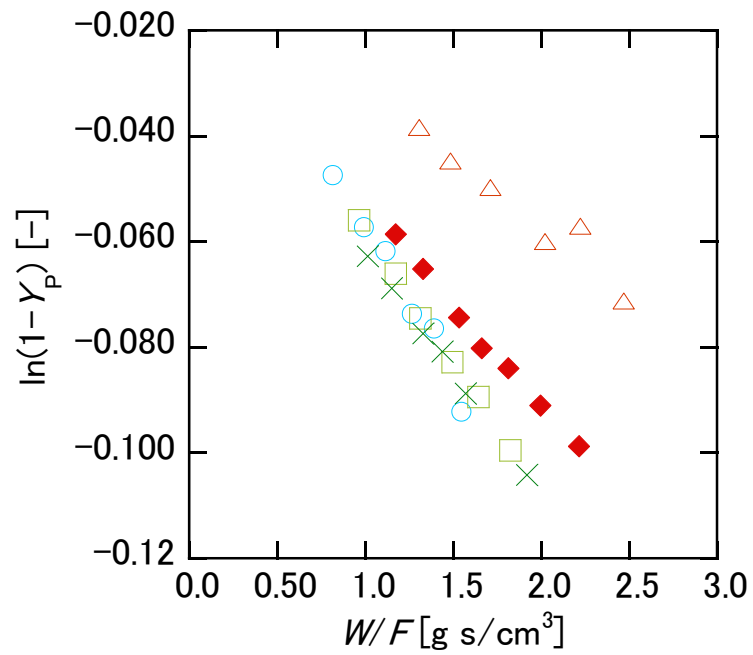


図 3.14 目的生成物収率と接触時間の関係

(○: 360°C, ×: 350°C, □: 325°C, ◆: 300°C, △: 250°C)

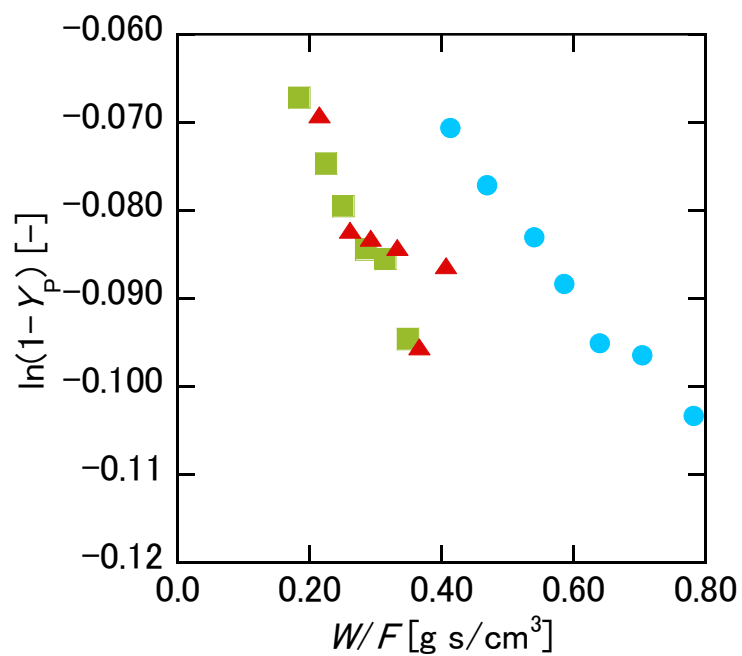


図 3.15 目的生成物収率と接触時間の関係

(●: 400°C, ▲: 425°C, ■: 450°C)

3.2.3 アセトン次数の検討

本検討において速度定数 k を求めるには、式(3.18)及び(3.19)で n 次とおいた反応速度に対するアセトンの次数を求める必要がある。一般的にはアセトン濃度の 1 次比例すると考えられるが、実験的にも検討を行った。アセトン過剰条件においてアセトンの初期濃度を変化させることで次数を求めた。アセトン濃度はシリンジポンプの流量によって変化させ、各反応条件でベンズアルデヒド濃度が等しくなるように基質濃度を調整して、下記の条件で実験を行った。

・条件

温度: 400 °C

圧力: 25 MPa

[Acetone]_{0@ambient}: 1.75-3.60 [mol/L]

[Benzaldehyde]_{0@ambient}: 0.0552-0.0616 [mol/L]

図 3.16-19 に異なるアセトン濃度の実験における、基質及び生成物収率とカーボンバランスを示す。図 3.20 に $\ln(1-Y_p)$ と滞留時間の関係を示す。式(3.15)において $k' = k/[Ace]^n$ としたが、この両辺に自然対数をとると

$$\ln k' = \ln k + n \ln [A] \quad (3.23)$$

となり、アセトンを過剰に加えているので $[Ace] = [Ace]_0$ とし、縦軸に擬 1 次速度定数の、横軸に反応器中のアセトン初期濃度のそれぞれの自然対数を取ったグラフの傾きがアセトン濃度の次数となる。このグラフを図 3.21 に示す。プロットが実験結果であり、エラーバーは各擬 1 次速度定数の 95 %信頼区間を示している。実験値のみから最小二乗法を用いて求めたプロットの傾きは $1.23(\pm 0.199)$ であり、また傾き 1.0 の直線も実験値をよく表現できることから $n=1.0$ であるとして考えてよいと思われる。これは本研究において、エノラートのベンズアルデヒドへの攻撃が律速段階であると仮定しており、2 分子素反応であると考えられるため定性的な考察からも反応速度はアセトン濃度に 1 次であると推察できる。

以降の考察において、この実験結果を用いて反応速度がアセトン濃度に 1.23 次であるとして検討を行った。水密度は温度によって変化し、それに付随してアセトン濃度も変化してしまうため、見かけの速度定数 k' をアセトン濃度の 1.23 乗で割った値

が新たな速度定数 k となる。また反応速度がアセトン濃度に 1.00 次として考察を行っても結果に大きな差はなかった。速度定数は以下のアレニウス式に従うとされている。

$$k_i = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.24)$$

(A : 頻度因子, E_a : 活性化エネルギー [kJ/mol])

両辺に自然対数を取り、 $\ln k$ と $1/T$ をプロットしたグラフをアレニウスプロットと呼び、その傾きが $-E_a/R$ であることから反応の活性化エネルギーが求められる。アレニウスプロットは反応機構が変化しない限り直線に乗ると考えられ、反応速度に対するアセトン濃度依存性が示されたので、本実験におけるアレニウスプロットを図 3.22 に示す。速度定数が臨界点を超えると大きくなり、アレニウスプロットが直線に乗らないことが示唆される。これは水物性の影響や反応機構の変化による[42]と考えられる。これについて次項以降で考察する。

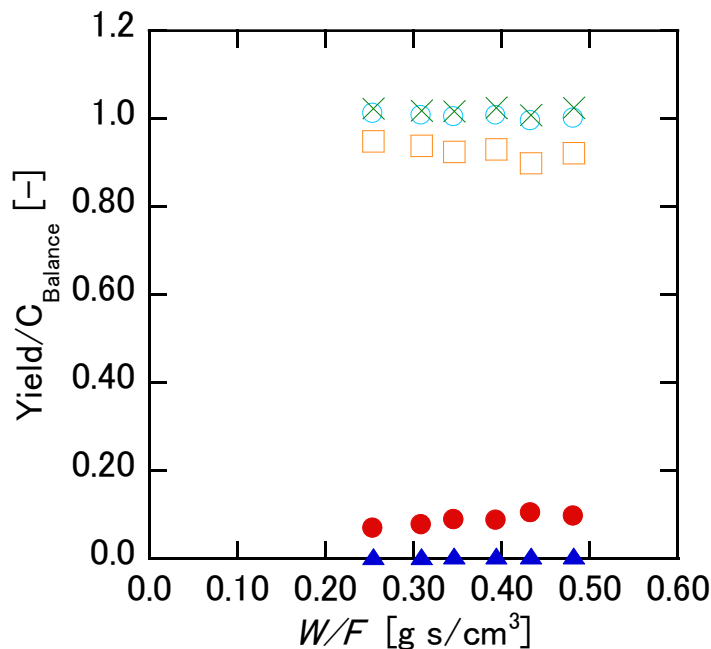


図 3.16 400°C, 25 MPa, [Ace]=2.51 M の実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

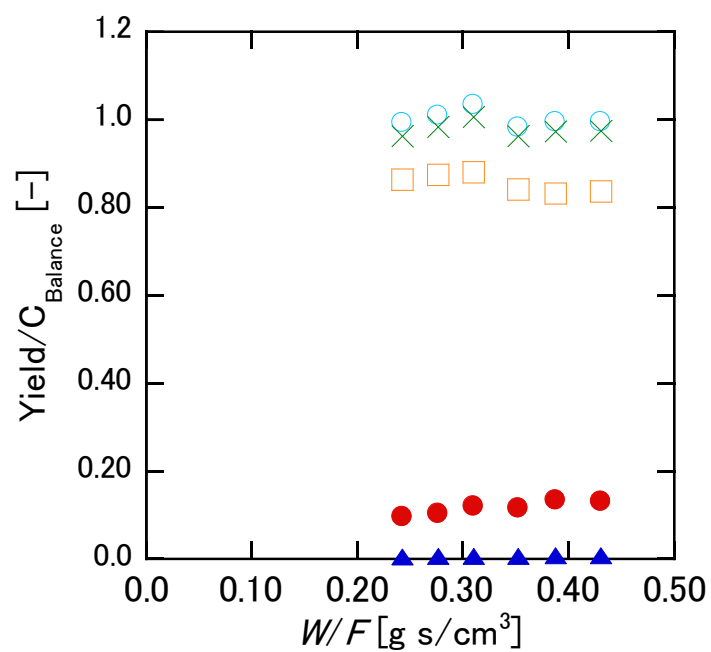


図 3.17 400°C, 25 MPa, [Ace]=3.64 M の実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

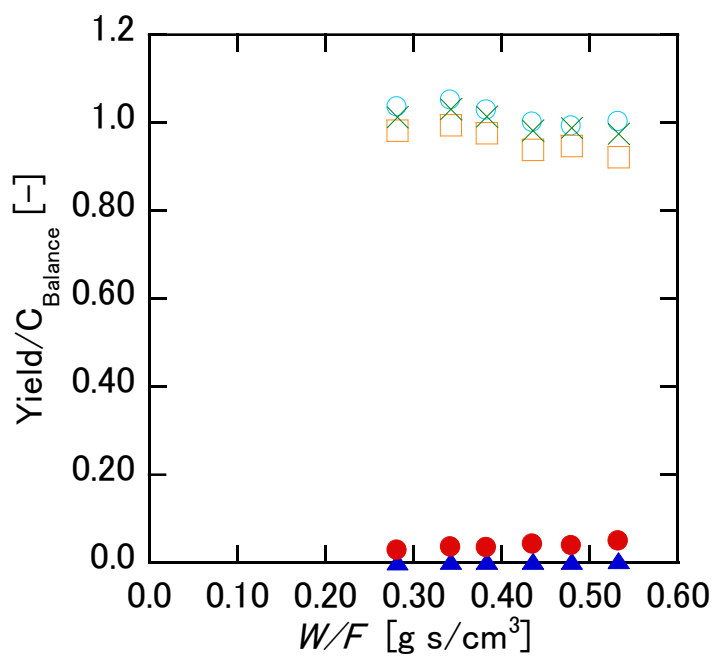


図 3.18 400°C, 25 MPa, [Ace]=1.39 M の実験結果

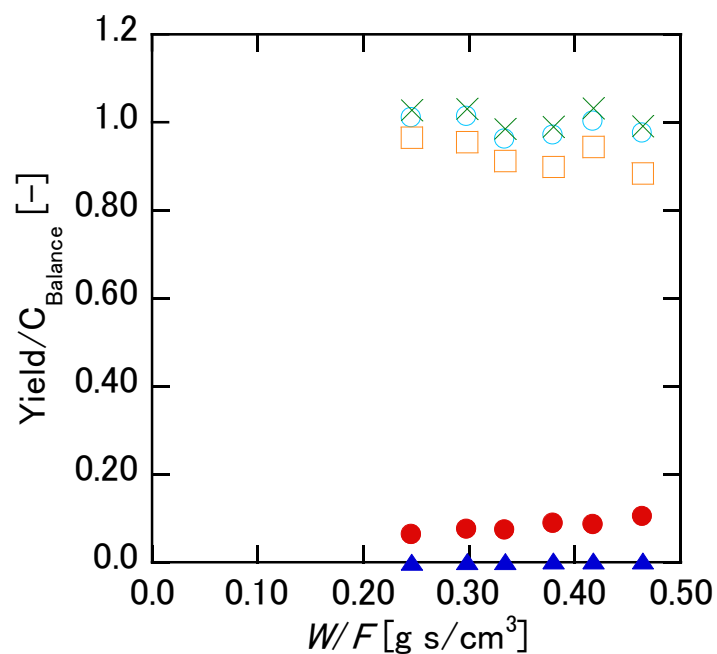


図 3.19 400°C, 25 MPa, [Ace]=3.00 M の実験結果
 (●: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

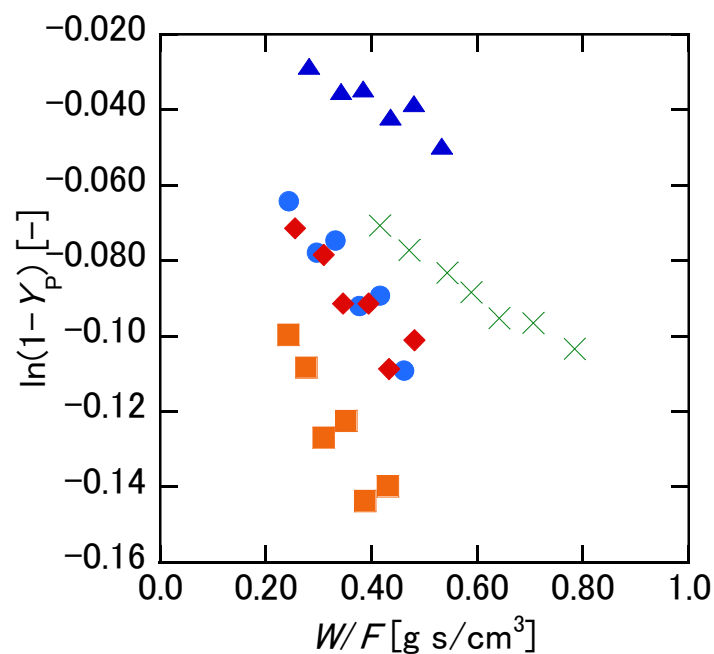


図 3.20 目的生成物収率と接触時間の関係(400°C, 25 MPa)
 (▲: [A]=1.39 M, ●: 3.00 M, ■: 3.64 M, ◆: 2.51 M, ×: 1.75 M)

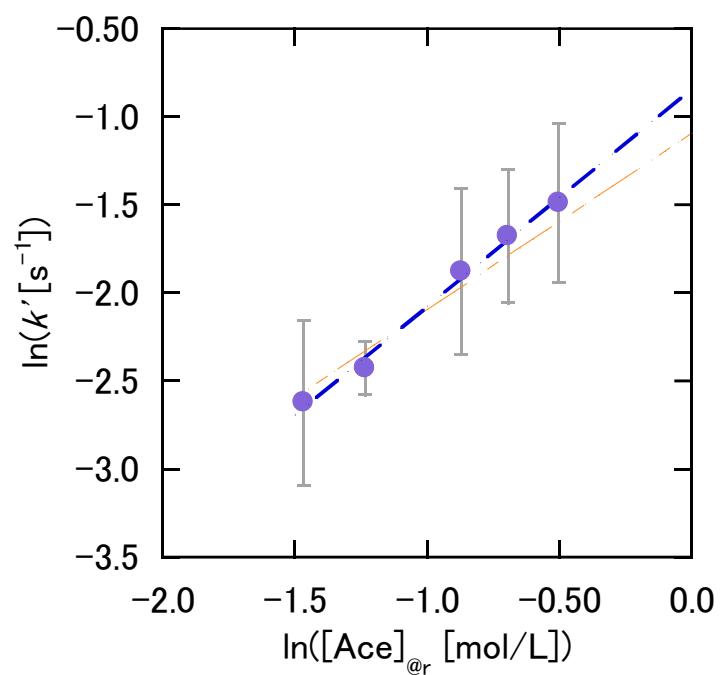


図 3.21 擬 1 次反応速度定数とアセトン濃度の関係
 (破線: 最小二乗法による近似曲線,
 一点鎖線: $n=1.00$ として求めた近似曲線)

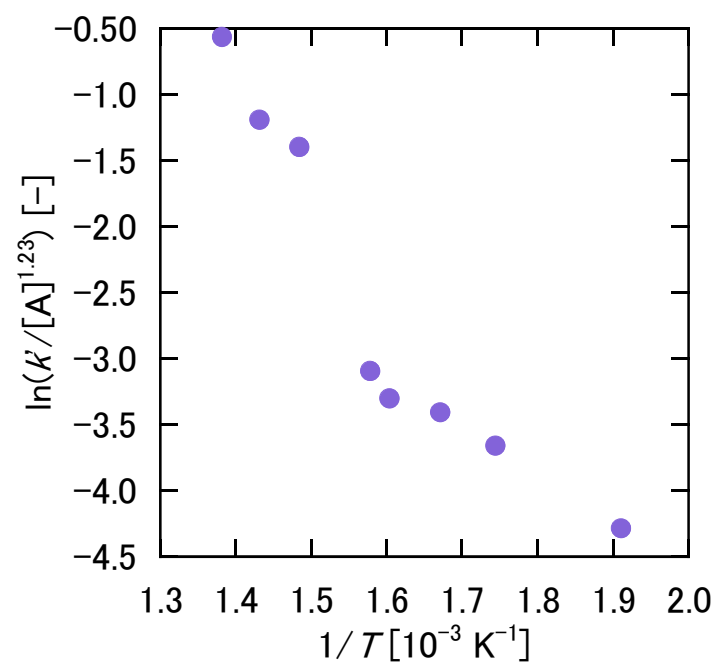


図 3.22 $k'/[\text{A}]^{1.23}$ のアレニウスプロット

3.2.4 アレニウス式を用いた反応機構の検討

3.2.4 では図 3.22 で示したように、実験結果がアレニウスプロットに載らない原因について、表面反応機構に基づき考察する。表面反応については 1.4.3 において LH 機構と ER 機構について説明し、またほとんどの反応機構は LH 機構を用いて検討されていることを述べた。したがって本研究においてもまず LH 機構を用いて検討を行った。

(1) LH 機構

LH 機構ではアセトンとベンズアルデヒドの両基質が触媒表面に吸着し反応する機構である。その場合反応速度は

$$r = \frac{k_L K_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B] + K_H [H_2O])^2} \quad (3.25)$$

であり、水が多量に存在するため

$$K_H [H_2O] \gg K_i [i]$$

$$r = \frac{k_L K_A K_B [A][B]}{(K_H [H_2O])^2} \quad (3.26)$$

となる。したがって見かけの擬 1 次速度定数 k は 3.2.3 の結果も考慮すると

$$k' = \frac{k_L K_A K_B [A]_0^{1.23}}{(K_H [H_2O])^2} = \frac{k'_L [A]_0^{1.23}}{[H_2O]^2} \quad (3.27)$$

($k'_L = \frac{k_L K_A K_B}{K_H^2}$ とした。)

と表すことができる。

本研究においてアレニウスプロットは式(3.20)より下記の式で表される。

$$\ln k'_L = \ln \left(\frac{k'_L [H_2O]^2}{[A]_0^{1.23}} \right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.28)$$

上式にしたがって実験結果をアレニウスプロットした結果を図 3.23 に示す。既往の報告[24,42]と同様にアレニウスプロットが臨界点近傍で極大を示すことがわかった。エステル加水分解[21]と同様に[OH⁻]で k'_L を割った値をアレニウスプロットした結果を図 3.24 に示す。グラフからアレニウスプロットが直線に乗らないことが示され、[OH⁻]のみで説明できないことがわかった。

次に固体酸触媒上における 1-オクテンの水和反応[42]を参考にし、水との競争吸着

による反応機構と触媒表面で水が解離したことによる OH^- の触媒反応機構の 2 つに分けて、実験結果のアレニウスプロットに対し Fitting を行った。見かけの擬 1 次速度定数が 2 つの機構の速度定数の和で表せ、各速度定数はアレニウス式を満たすとし、Fitting パラメータとして 2 つずつの頻度因子と活性化エネルギーの計 4 つを用いた。水の解離による OH^- の触媒機構は酸触媒同様に $K_w^{0.45}$ に比例する[40]と仮定した。その場合反応速度式は以下のように表すことができる。

$$r = k'[\text{B}] = \left(\frac{k_1[\text{A}]^{1.23}}{[\text{H}_2\text{O}]^2} + k_2 K_w^{0.45} [\text{A}]^{1.23} \right) [\text{B}] \quad (3.29)$$

上記の k_1 及び k_2 がアレニウス式のパラメータに付随して変化する速度定数である。この式を下記のように変形する。

$$\frac{k'}{[\text{A}]^{1.23}} = \frac{k_1}{[\text{H}_2\text{O}]^2} + k_2 K_w^{0.45} \quad (3.30)$$

右辺の実験結果を用いて Fitting を行い、図 3.25 に Fitting した結果の 1 つを示し、表 3.3 に Fitting パラメータを示す。図 3.25 のように上記の機構だと実験結果をうまく Fitting することができず、また表 3.3 に示したようにバルク中の反応速度定数 k_2 の温度依存性がほとんどないという結果になった。これは K_w の温度依存性に k_2 の温度依存性が含まれてしまうことで k_2 が定数として扱えるようになったと考えられる。一方で LH 機構のパラメータは既往の報告による 32.6 kJ/mol[87]と大差ない程度 (22.7 kJ/mol) で近似している。Fitting が実験結果の傾向を表現しているとするならば、水の解離によって生じる触媒表面 OH^- にバルク中の K_w が及ぼす影響は既往の報告と同様の 0.45 次より小さく、またアルドール縮合は触媒表面の反応によって進行することを示唆していると考えられる。

上記のようにアルドール縮合の活性化エネルギー実験結果を既往の報告と同様の整理を試みたが、本結果を十分に説明するには至らなかった。既往の報告[3.16,17,19]は水が関与する反応かつ固体酸触媒である点で本研究と異なっており、少なくとも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いたアルドール縮合では同様の傾向を示さないことがわかった。

(2) ER 機構

次に ER 機構を用いて実験結果の検討を行った。ER 機構ではアセトンもしくはベンズアルデヒドのどちらかが触媒表面に吸着し、もう片方は吸着せずにバルク中から

吸着分子に衝突して反応する機構である。アセトンとベンズアルデヒドの両基質とも触媒表面に吸着する可能性が考えられるが、 α 水素が引き抜かれて生成したエノラートがカルボニル炭素を攻撃するというアルドール縮合の反応過程を考慮するとアセトンが触媒表面に吸着しなければ反応が触媒によって促進されないと考えられる。したがって本検討においてアセトンが触媒表面に吸着し、ベンズアルデヒドは吸着しないと仮定した。この場合反応速度は下記の式で表される。

$$r = \frac{k_E K_A [A][B]}{1 + K_A [A] + K_H [H_2O]} \quad (3.31)$$

LH 機構と同様に水が大量に存在することから

$$r = \frac{k_E K_A [A][B]}{K_H [H_2O]} \quad (3.32)$$

となり見かけの擬 1 次速度定数 k' は下記の式で表される。

$$k' = \frac{k'_E [A]^{1.23}}{[H_2O]} \quad (3.33)$$

$$(k'_E = \frac{k_E K_A}{K_H} \text{とした。})$$

速度定数 k'_E がアレニウス式に従うので、図 3.26 に k'_E のアレニウスプロットを示す。図 3.26 より実験結果を ER 機構で整理した場合にアレニウスプロットが直線にのることがわかり、活性化エネルギーも 32.2 kJ/mol と既往の報告[87]と同程度であることから、本反応は ER 機構で進行することが示唆された。

反応機構について定性的に考察する。固体塩基触媒を用いたアルドール縮合を LH 機構として検討している報告では、カルボニル炭素が触媒として用いている金属酸化物の酸点に吸着していると考えられている[51,54,66]。酸点には H^+ を供与する Brønsted 酸点と電子対を受容する Lewis 酸点の 2 種類が存在し、金属酸化物表面に OH $^-$ が吸着している場合、図 3.27 の 2 つの式のように解離して Brønsted 酸性もしくは塩基性を示す。酸・塩基性のどちらを示すかは金属イオンの電気陰性度に依存しており、電気陰性度が小さいと酸素の電子を引き付けることが出来ないため表面の OH $^-$ をそのまま放出し、塩基性を示しやすい[88]。本研究で用いた触媒である Mg^{2+} は電気陰性度が小さいため塩基性を示すと考えられており、本研究において Brønsted 酸点は存在しないと考えられる。また Lewis 酸点として金属イオンが表面に現れている活性点が考えられるが、本研究は高温高压水中で検討しているために水がすぐに金属イオンに吸着してしまい、Lewis 酸点は存在することができないと考えられる。以上の

ようにベンズアルデヒドが酸点に吸着できないために ER 機構になった可能性がある。またベンズアルデヒドが塩基点に吸着する可能性も考えられる。しかし本研究においてアセトン過剰条件(アセトン/ベンズアルデヒド ≥ 29.8)で検討していることで過剰のアセトンが触媒表面に吸着してしまいベンズアルデヒドが吸着できなかったため、もしくは吸着しても安定化されてしまい反応に寄与できなかったために本研究では ER 機構として反応が進行したことが推察される。比較的多量のアセトンが表面に吸着すれば、アセトン同士のアルドール縮合によってメシチルオキシドが生成することが考えられるが、最も多くメシチルオキシドが生成した 450°C、25 MPa で収率が $5.08 \times 10^{-2} \%$ とほとんど生成していない。これからわかるようにアセトン同士の縮合は起こりにくく [13,14,89]、ベンザルアセ톤のみが選択的に生成されたと考えられる。

水分子が関与する既往の報告では LH 機構で反応が説明されたのに対し、2 分子間 C-C 結合生成反応である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いたアセトンとベンズアルデヒドを用いたアルドール縮合は ER 機構で反応が進むことが以上の検討から示唆された。以降の検討では本検討は ER 機構で反応が進行するとして検討を行った。2 分子反応を高温高压中で行う際に ER 機構では LH 機構よりも水の吸着阻害効果が小さくなりことを意味しており、今までの知見を用いた推察より反応が早く進行する可能性を示唆した結果である。また本研究ではベンズアルデヒドが触媒表面に吸着しているかどうかを分光学的に *in situ* で検討していないため今後詳細な分析が必要であるものの、本結果は高温高压水中の固体塩基触媒上の有機合成という分野に留まらず、表面科学としても非常に興味深い結果となった。

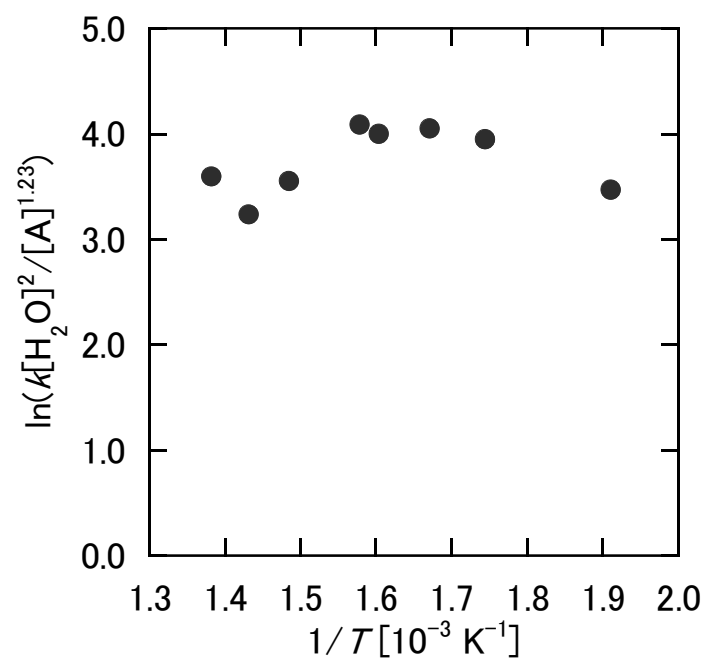


図 3.23 実験結果を LH 機構を用いて整理した場合のアレニウスプロット

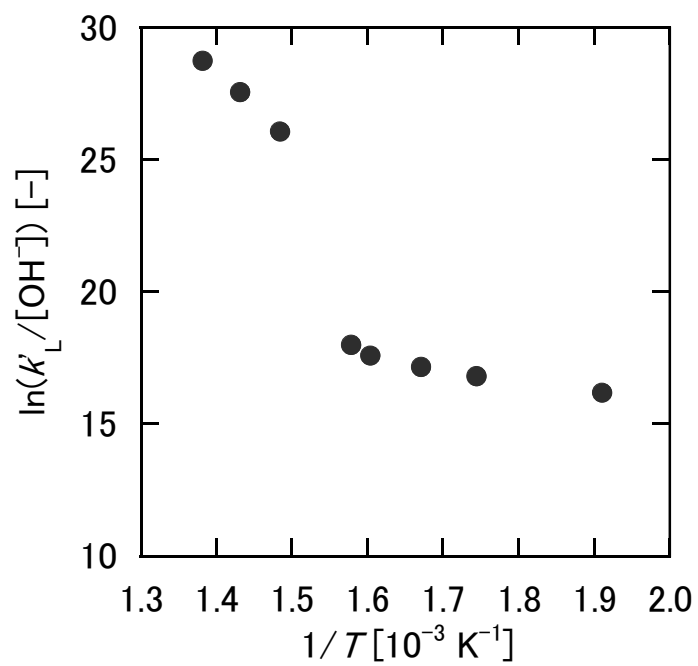


図 3.24 k'_L に K_w の影響を導入した場合のアレニウスプロット

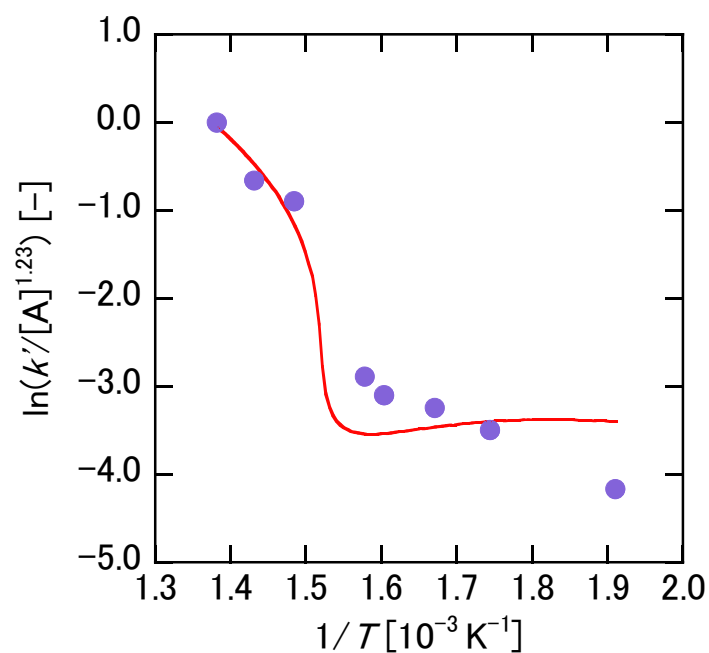


図 3.25 実験結果と Fitting 結果

(●: 擬 1 次速度定数、実線: Fitting 結果)

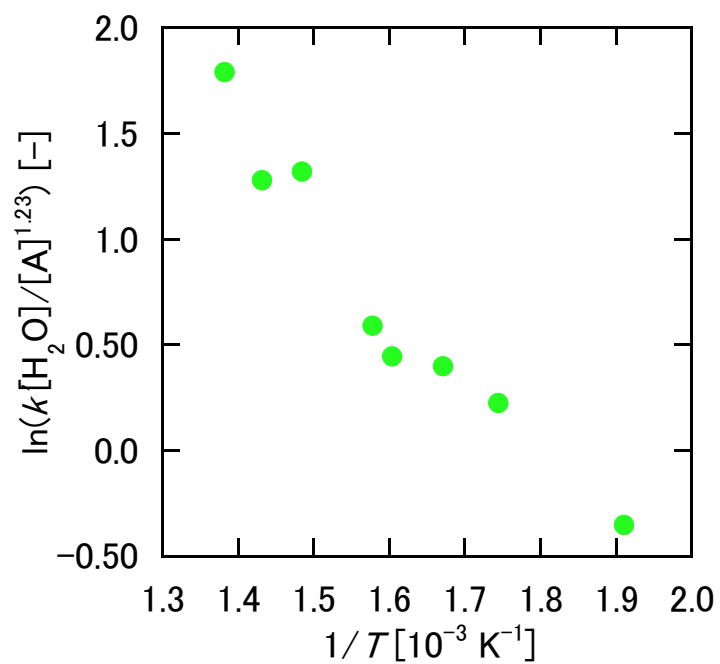


図 3.26 実験結果を ER 機構を用いて整理した場合のアレニウスプロット

表 3.3 Fitting パラメータ

	E_a [kJ/mol]	$\ln A$
k_1	22.7	7.33
k_2	2.89×10^{-12}	7.89

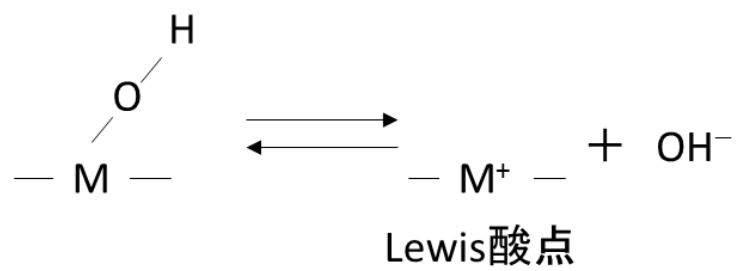
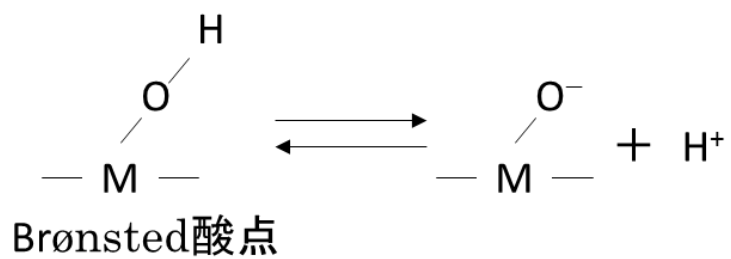


図 3.27 金属酸化物表面の酸・塩基反応[88]

3.3 圧力依存性の検討

固体触媒 TiO_2 を用いたプロピレンの水和反応では圧力と共にイオン積が上昇するため反応が促進される報告[1.4.1]やギ酸の分解が圧力の増加と共に抑制される報告[1.3.4]があり、反応機構に圧力が影響すると考えられたため本研究でも圧力依存性について以下の条件で検討を行った。

・条件

温度: 400°C

圧力: 23.0-32.5 MPa

$[\text{Acetone}]_{0@ambient}$: 1.67-1.76 [mol/L]

$[\text{Benzaldehyde}]_{0@ambient}$: 0.0558-0.0571 [mol/L]

3.3.1 結果と傾向

図 3.11 に 25 MPa の結果を、3.28-33 にその他の圧力での実験結果を示す。生成物は 25 MPa の結果と他の結果で変わりなく、ベンザルアセトンが主要生成物であった。速度定数 $k[\text{A}]^{1.23}$ を圧力に対してプロットしたグラフを図 3.34 に示す。既往の報告とは逆に圧力が上昇すると共に速度定数が減少する結果となった。3.2 章で述べたように ER 機構で反応が進行する場合、反応基質の吸着を水が阻害するため速度定数 $k[\text{A}]^{1.23}$ は以下のように水濃度に対し-1 次の依存性を示す。

$$k' = \frac{k'_E[\text{A}]^{1.23}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.34)$$

両辺自然対数を取り、 $\ln k'[\text{A}]^{1.23}$ を縦軸に、 $\ln([\text{H}_2\text{O}])$ を横軸にとると傾きが水の次数を示すことがわかる。

$$\ln\left(\frac{k'}{[\text{A}]^{1.23}}\right) = \ln k'_E - \ln([\text{H}_2\text{O}]) \quad (3.35)$$

このプロットを図 3.35 に示す。プロットは水濃度に対し直線にのったと考えられるが傾きは-1.80 となり、水は反応機構から推察される水の吸着阻害よりも大きく反応を抑制することが明らかになった。イオン積が反応速度に対して与える影響を確認するために横軸にイオン積の自然対数を、縦軸に水の阻害効果を除外した ER 機構の速度定数 $k[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ace}]^{1.23}$ をプロットした。図 3.36 より傾きが 0.0567 と既往の報告 0.45[40] よりも 1 桁程小さく、また塩基触媒で進行するアルドール縮合が OH^- の量を示す K_w

から負の影響を受けることは考えにくいため、本研究で示された負の圧力依存性はイオン積による影響ではないと考えられる。

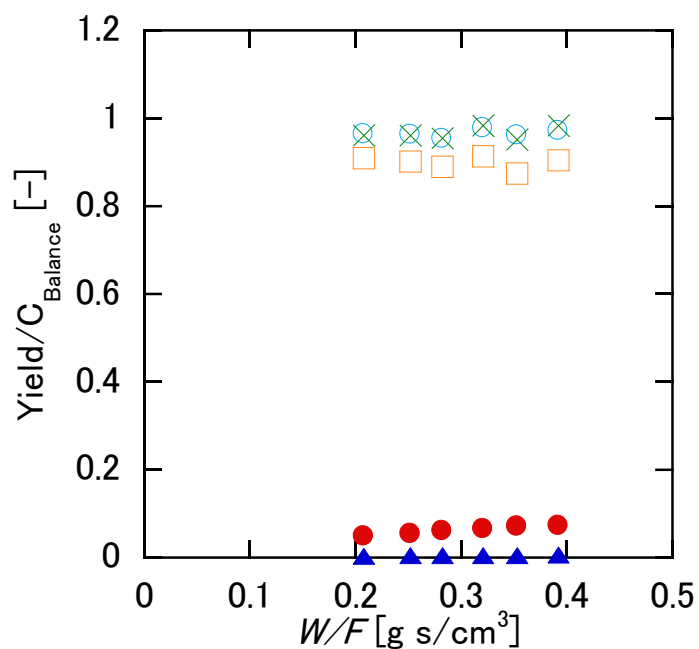


図 3.28 400°C, 23.0 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率, ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

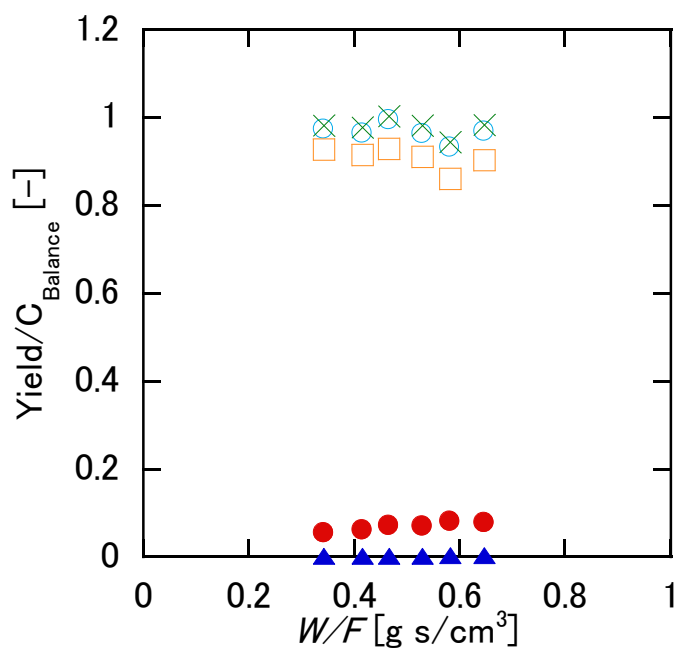


図 3.29 400°C, 26.5 MPa における実験結果

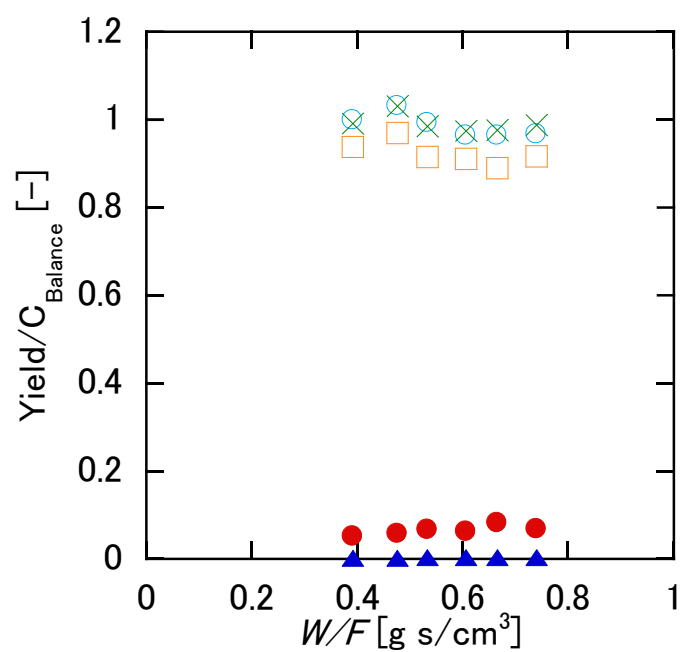


図 3.30 400°C, 27.5 MPa における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

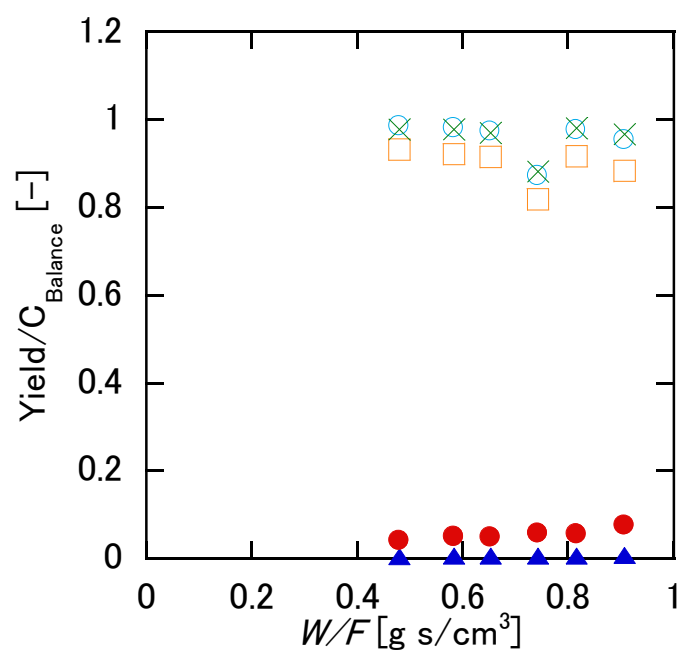


図 3.31 400°C, 29.0 MPa における実験結果

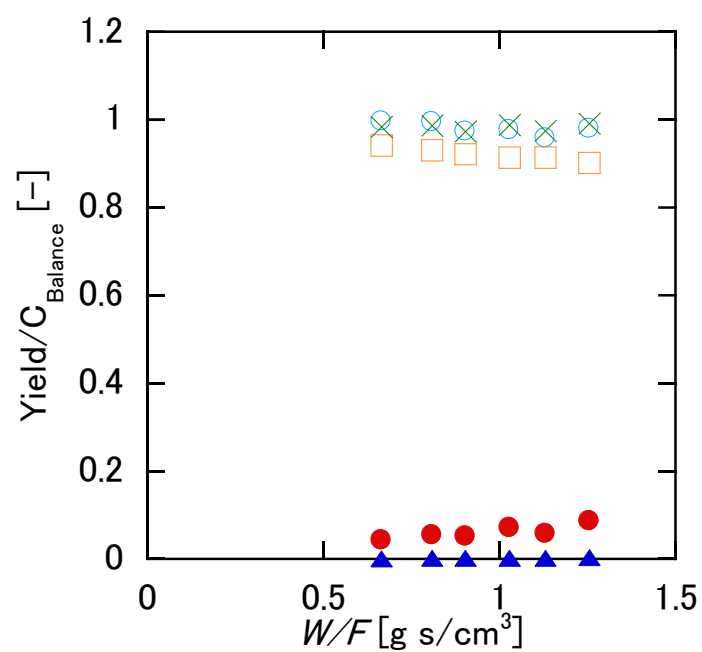


図 3.32 400°C, 31.0 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率, ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

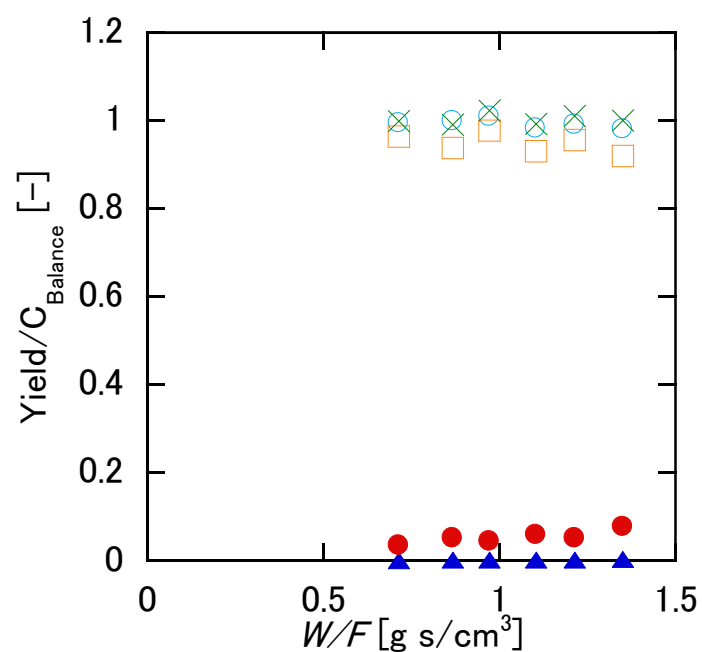


図 3.33 400°C, 32.5 MPa における実験結果

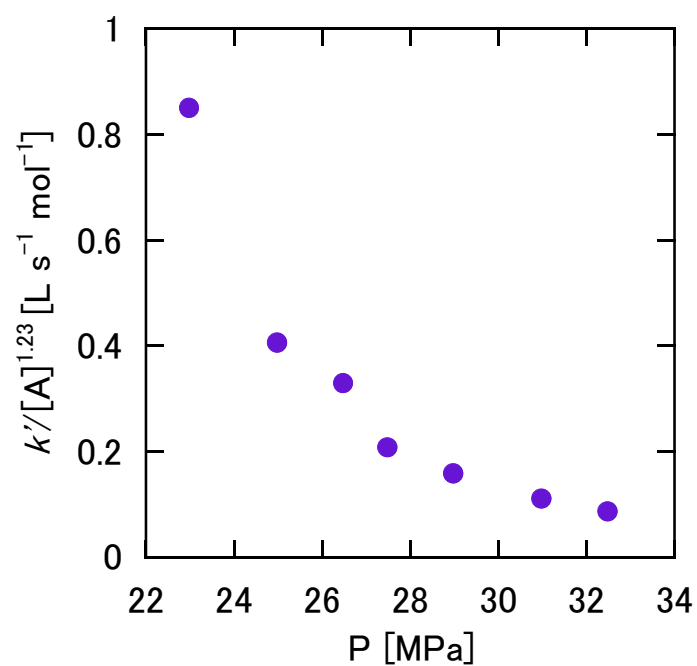


図 3.34 擬 1 次速度定数と反応圧力の関係

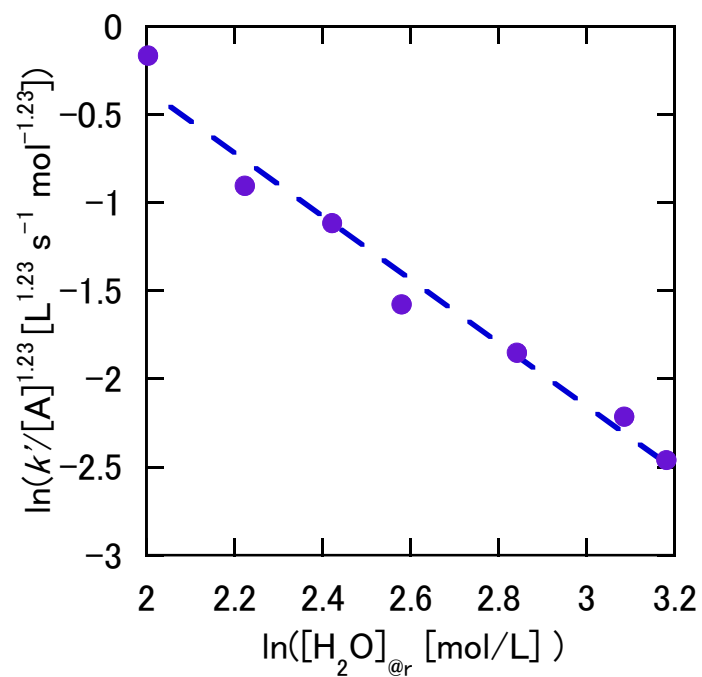


図 3.35 擬 1 次速度定数と水濃度の関係

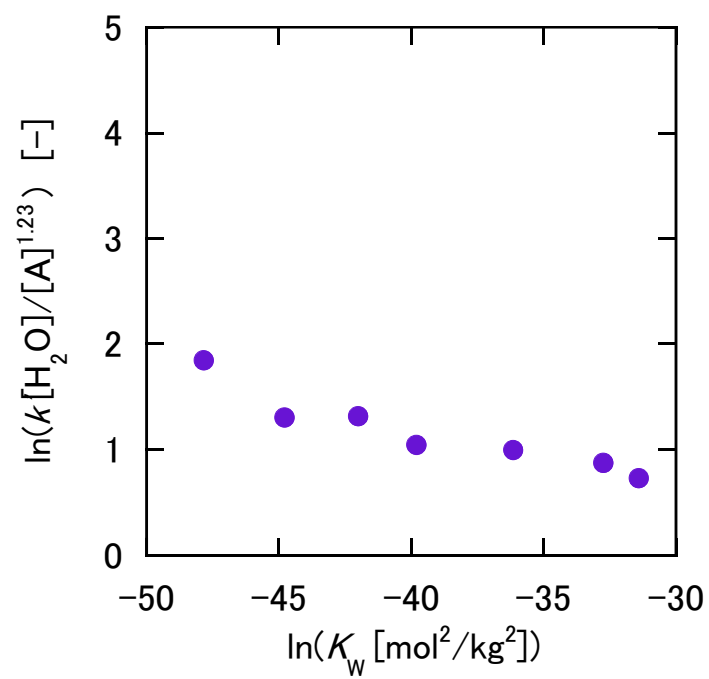


図 3.36 ER 機構の速度定数とイオン積の関係

3.3.2 活性化体積及び誘電率による整理

圧力によって変化する水物性としてイオン積の他に誘電率が考えられる。1章で述べたように誘電率が反応速度に対して与える影響を検討する手法として Kirkwood の解析がある。本研究でもその手法を用いた。図 3.37 に水の吸着阻害効果を除いた ER 機構の速度定数と誘電率の Kirkwood プロットを示す。Kirkwood は直線を示していると考えられ、誘電率が速度定数に明確な負の影響を及ぼしていることが示された。傾きについてはアセトンとベンズアルデヒドのアルドール縮合の遷移状態の双極子モーメントに関するデータがないため定量的な議論をすることができない。ここで負の影響が見られたことは、高誘電率において遷移状態が溶媒によって受ける安定化よりも反応基質の方がより安定化されやすいため、結果的に反応基質が遷移状態に変化する際に高誘電率のほうが多くのエネルギーを必要となったことを示唆している(図 3.38)。図 3.38 における E_{a1} 及び E_{a2} は溶媒による安定化を受ける前と後のそれぞれの活性化エネルギー、 $\Delta E_{\text{Reactant}}$ 及び $\Delta E_{\text{Transition}}$ は基質及び遷移状態の溶媒和によって安定化されたエネルギーを示している。誘電率が高いほど遷移状態よりも基質が溶媒和によって安定化されるため $\Delta E_{\text{Reactant}} > \Delta E_{\text{Transition}}$ となる。したがって高誘電率では $E_{a2} > E_{a1}$ になり、 $A \exp(-E_a/RT)$ で表される速度定数が小さくなったと考えられる。本研究における律速過程は、アセトンの α 水素が引き抜かれることで生じたエノラートがベンズアルデヒドのカルボニル炭素に求核攻撃する反応としている。したがって安定化を受けると考えられる基質はエノラートとベンズアルデヒドである。エノラートは陰イオン(図 3.39)であり、極性が高い化合物であるため誘電率が高いほど溶媒による安定化を受けやすいと考えられる。一方で生成物ベンザルアセトンは極性が低い分子であるため、アセトンとベンズアルデヒドのアルドール縮合は極性の高い反応物質から極性の低い物質が生成する反応である。誘電率が高いほど極性の高い物質と親和性があることから、本実験において遷移状態の溶媒による安定化よりも基質の安定化エネルギーが大きいこと($\Delta E_{\text{Reactant}} > \Delta E_{\text{Transition}}$)は妥当であると考えられる。

また活性化体積についても実験結果から求めた。見かけの活性化体積は式(a)より求め、圧力は隣り合う 2 つのプロットの平均値とした。図 3.40 に活性化体積と等温圧縮率を示す。活性化体積はどの圧力でも正となり、臨界圧力近傍で極大値 7000 cm^3/mol であった。また等温圧縮率が大きい臨界圧力近傍で活性化体積が大きい傾向が見られた。10³ オーダーの活性化体積は基質の構造変化に伴う変化では説明できず [33]、式(b)溶媒和項が大きいと考えられる。また式(b)より活性化体積が正であるこ

とは遷移状態において基質よりも部分モル体積が大きいことを意味し、これは溶媒との相互作用が小さいため遷移状態の部分モル体積が相対的に大きくなったと考えられる[33]。

400°C において圧力を変化することで水物性を変化させた実験を行った。ER 機構では水が基質の吸着を阻害する効果は水濃度に-1 次であるものの、実験結果は-1.8 次と推察よりも大きくなった。この水濃度だけで説明できない水の反応抑制効果は誘電率による反応基質及び遷移状態の溶媒和による活性化エネルギーの変化によって説明できる可能性を示した。本結果は高温高压水中の 2 分子間 C-C 結合生成反応において誘電率及び基質の極性が反応に影響を及ぼすこと意味しており、本結果とイオン積の効果を合わせることで同一溶媒中において起こす反応やその基質を選択することができる可能性が示されたと考えられる。

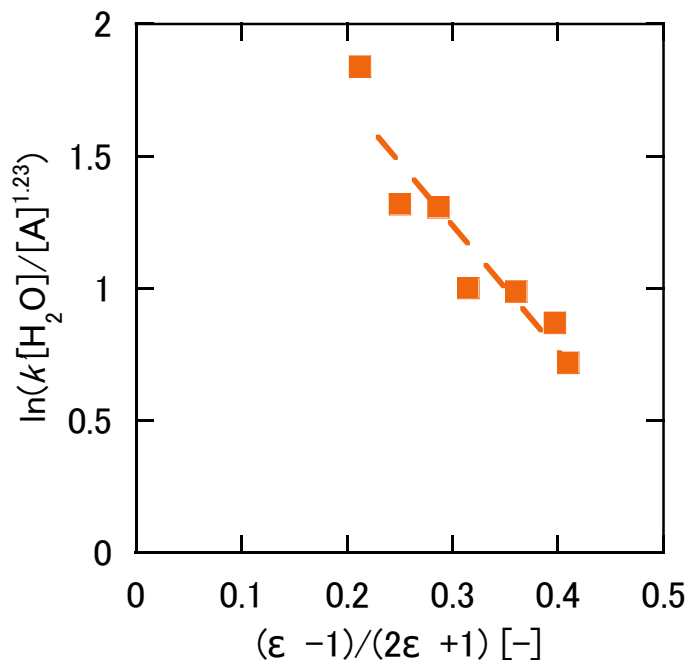


図 3.37 Kirkwood プロット

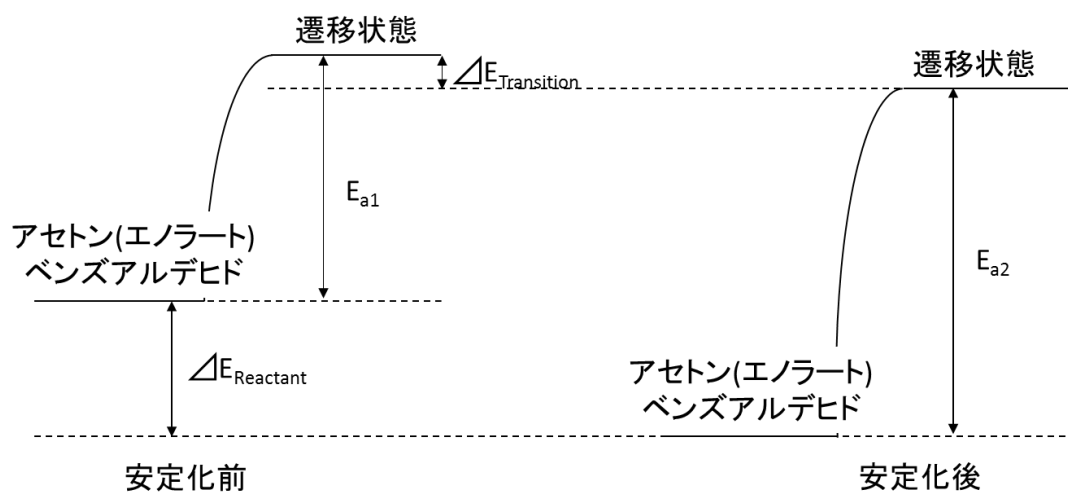


図 3.38 溶媒和による活性化エネルギー変化

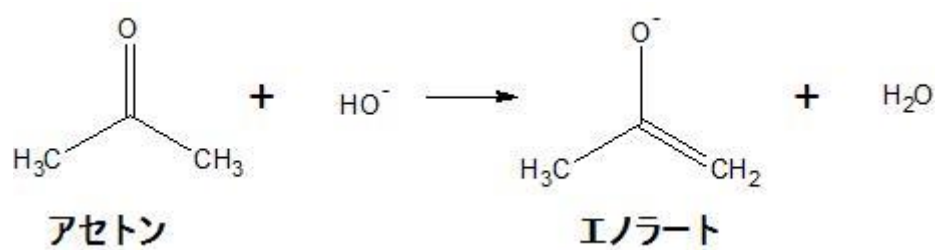


図 3.39 エノラート生成反応

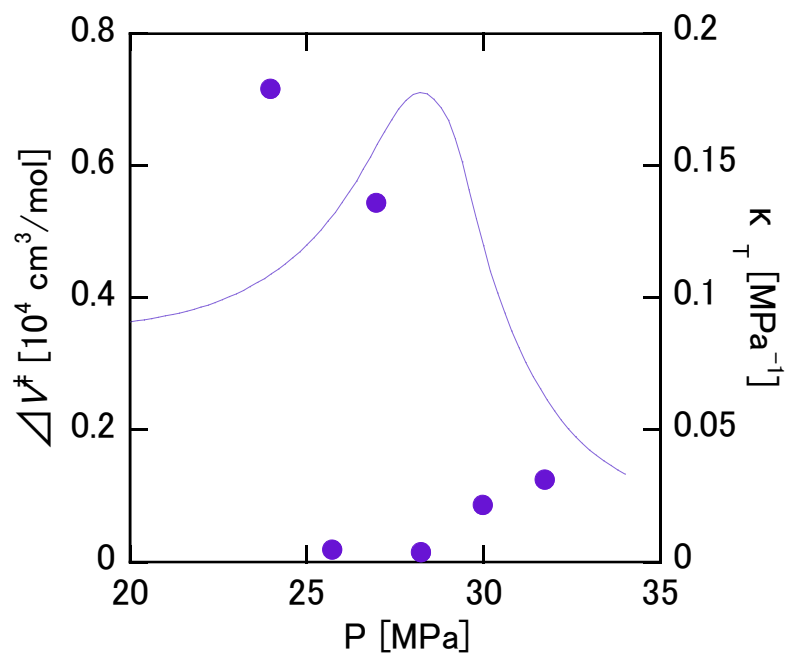


図 3.40 圧力と活性化体積、等温圧縮率の関係
(●: 活性化体積、実線: 等温圧縮率)

3.4 酸性物質の添加による塩基性の検討

固体触媒塩基触媒の性質に関する検討は主に、CO₂ を吸着させた試料を昇温することで CO₂ が脱離する温度と量から塩基強度と量を求める CO₂-TPD(Temperature-Programmed Desorption)、触媒を入れた溶液に指示薬を加えて色の変化から性質を求める手法、そして酸性物質を吸着させた触媒を分光学的に分析する手法がある[69]。しかし、TPD は気相中における検討であり、指示薬手法は常温における検討であり、これらの手法で検討した塩基性質が高温高压水中でも同じであるとは保証されない。分光学的な検討はその場測定が可能と考えられるが、多量の溶媒が存在し、また高压に耐えられる装置内で実験する必要がある高温高压水中での検討は難しい。そこで本研究では酸性物質を基質に含め、触媒を被毒させて反応を行うことで被毒量と擬 1 次反応速度定数の減少量から固体塩基触媒の性質を検討する手法[90,91]を用いた。本検討は酸性物質として安息香酸を用いて以下の条件で行った。

・条件

温度:350-400°C

圧力: 25 MPa

[Acetone]_{0@ambient}: 1.44-1.75 [mol/L]

[Benzaldehyde]_{0@ambient}: 0.0478-0.0586 [mol/L]

[Benzoic Acid]_{@ambient}: 2.95×10^{-4} - 2.25×10^{-2} [mol/L]

3.4.1 実験結果と考察

図 3.41-45 に 350°C、図 3.46-49 に 400°C の実験結果を示す。また図 3.50、3.51 に安息香酸濃度と擬 1 次速度定数の関係を示す。図 3.50 及び 3.51 から温度に関係なく安息香酸濃度([BAcid])が大きくなると擬 1 次速度定数も小さくなることがわかる。これは酸性物質である安息香酸が Mg(OH)₂ の表面塩基点に吸着することでアセトンの吸着を阻害し、反応が遅くなったためと考えられ、Mg(OH)₂ が高温高压水中でも塩基性を示していることが確認された。既往の報告[91]では本研究で用いた金属種 Mg と同属元素を用いた触媒 CaO 0.50 g に被毒物質トリクロロ酢酸濃度 0.0123 mol/L において反応時間 10 分で反応が進行しなくなったのに対し、350°C の本実験では触媒約 0.05 g に同じ安息香酸濃度で被毒しても反応が進行する結果となった。本研究は流通式実験装置を用いているため常に安息香酸が触媒表面に供給されていると考えられる

ため、触媒の塩基点全てを被毒する酸量は流れていると考えられる。したがってこの差異については両物質の酸性度を示す pK_a (トリクロロ酢酸: 0.46、安息香酸: 4.00[9])、温度による差異そして検討している反応に起因すると考えられる。

表面反応は ER 機構で進行するため安息香酸が塩基点に吸着すると反応速度式は安息香酸の平衡定数を K_{BA} として、下記のように表せる。

$$r = \frac{k_E K_A [A][B]}{1 + K_A [A] + K_H [H_2O] + K_{BA} [BAcid]} \quad (3.36)$$

安息香酸は酸性物質であり、塩基点に吸着しやすいため

$$K_{BA} [BAcid] \gg 1 + K_A [A] \quad (3.37)$$

とし、また水が多量に存在するので反応速度式は

$$r = \frac{k_E K_A [A]^{1.23} [B]}{K_H [H_2O] + K_{BA} [BAcid]} = k_E'' [A]^{1.23} [B] \quad (3.38)$$

と表すことができる。各温度で最も小さい環境中の安息香酸濃度は 350°C 、 400°C それぞれ 3.16×10^{-4} 、 2.95×10^{-4} mol/L であり、十分小さいと考えられるため 0 と近似し、安息香酸濃度が 0 の時の擬 1 次速度定数を $k_{E0}'' (=k_E''/[A]^{1.23})$ とすると下記のように式変形ができる。

$$\begin{aligned} \frac{k_{E0}''}{k_E''} &= \frac{K_H [H_2O] + K_{BA} [BAcid]}{K_H [H_2O]} \\ &= 1 + \frac{K_{BA}}{K_H} \cdot \frac{[BAcid]}{[H_2O]} \end{aligned} \quad (3.39)$$

上式は k_{E0}''/k_E'' を縦軸に、 $[BAcid]/[H_2O]$ を横軸にプロットした時の傾きがアルドール縮合に寄与する塩基点に対する安息香酸と水の吸着平衡定数の比になることを示しており、異なる強度の塩基点がアルドール縮合に寄与していると安息香酸の吸着平衡定数が異なるため、直線に乗らないと考えられる。このプロットを図 3.52 に示すが、両温度域でプロットが直線にのり、アルドール縮合に寄与する塩基点の強度が 1 種類であることが示唆され、弱塩基点のみがアルドール縮合を促進するという既往の報告と一致する[60]。 350°C のプロットが 400°C よりも上にあり、傾きは 350°C で 5.13×10^3 、 400°C で 1.87×10^3 となったことから、 350°C の方がより被毒されやすいことがわかった。ここで傾きを示す吸着平衡定数 K は吸着反応の標準ギブズエネルギー ΔG° を用いて下記のように表される。

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (3.40)$$

そのため求めた K_{BA}/K_H に自然対数を取ると

$$\ln\left(\frac{K_{BA}}{K_H}\right) = \frac{-\Delta G^\circ_{BA}}{RT} + \frac{\Delta G^\circ_H}{RT} \quad (3.41)$$

となり、絶対温度をかけると安息香酸と水の標準反応ギブズエネルギーの差が得られる。標準反応ギブズエネルギーは温度によって変化しないので、各温度で求めた $\Delta(\Delta G^\circ)$ が等しければ本研究の傾きの差異は温度の影響によることになる。350°C、400°C の実験結果から計算した $\Delta(\Delta G^\circ)$ はそれぞれ 42.1 kJ/mol、44.2 kJ/mol と同程度の値となり、傾きの差は温度の影響によることが示唆され、温度によってアルドール縮合に寄与する塩基点の強度の変化がないことが示唆された。これは反応に寄与する塩基点の性質が温度によって変化しないことを意味している。3.2 章で示したように LH 機構では検討した 250-450°C 全ての温度領域における速度定数を説明することはできなかったが、ER 機構と考察すると検討した全ての温度領域を説明することができた。そのため塩基点の性質が温度域によらず変化しないことは、3.2 章による ER 機構によって反応が進行する考察を支持する結果と考えられる。また被毒されにくい原因として、温度が高いほど分子運動が活発になるため、吸着物質は脱離しやすくなる。本研究では安息香酸も塩基点から脱離しやすくなったため、400°C では被毒される活性点の割合が 350°C よりも少なくなり、350°C よりも被毒されにくくなったと考えられる。

本研究では酸性物質である安息香酸を用い、触媒を被毒させることで $Mg(OH)_2$ の塩基性を検討した。酸性物質の量が増加するにつれて擬 1 次速度定数が減少することより $Mg(OH)_2$ の塩基性を確認した。また被毒の程度が温度によって異なることがわかり、その原因が温度による吸着平衡定数の変化によることを示唆した。これは温度によってアルドール縮合に寄与する塩基点の強度が変化しないことを意味し、ER 機構で反応が進行するという 3.2 章の考察を支持する結果となった。被毒手法によって塩基性評価を高温高压水中で行ったのは本検討が初めてであると考えられ、本結果は今後の高温高压水中の固体触媒の活性評価につながる結果であると考えられる。また高温高压水中で固体触媒を使用する場合には均一系触媒と異なり、基質中に被毒物質が存在しても触媒活性点が完全に被毒されない可能性が示された。この結果は高温高压水中で固体触媒を利用した有機合成の大きな特徴であると考えられ、副生成物として触媒

被毒物質を含む可能性がある連続式有機合成の溶媒として高温高压水が適していることを示す結果ともなった。

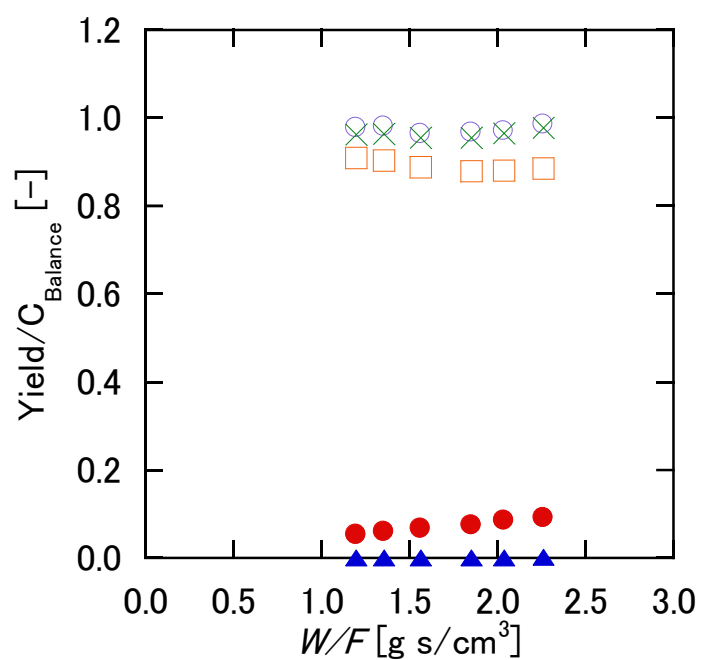


図 3.41 350°C、25 MPa、[BAcid]@a=9.72×10⁻⁴ Mにおける実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

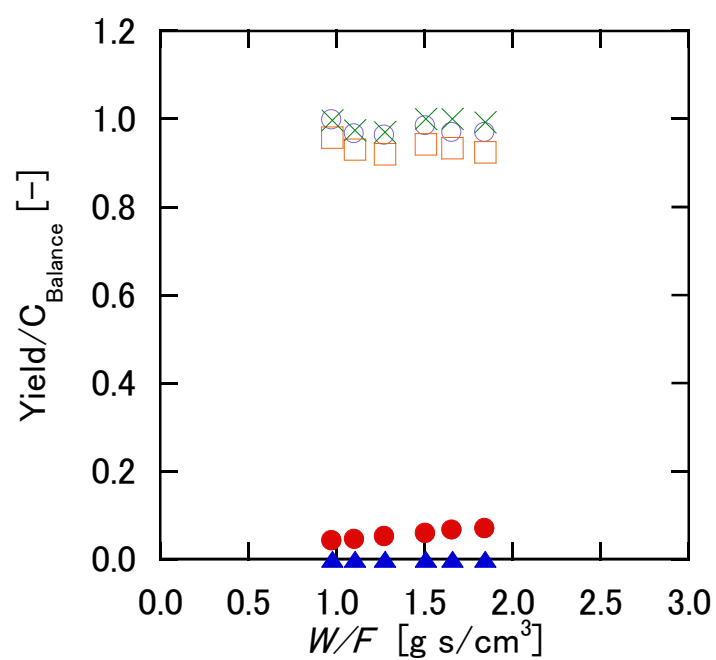


図 3.42 350°C、25 MPa [BAcid]@ $a=2.27 \times 10^{-3}$ M における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

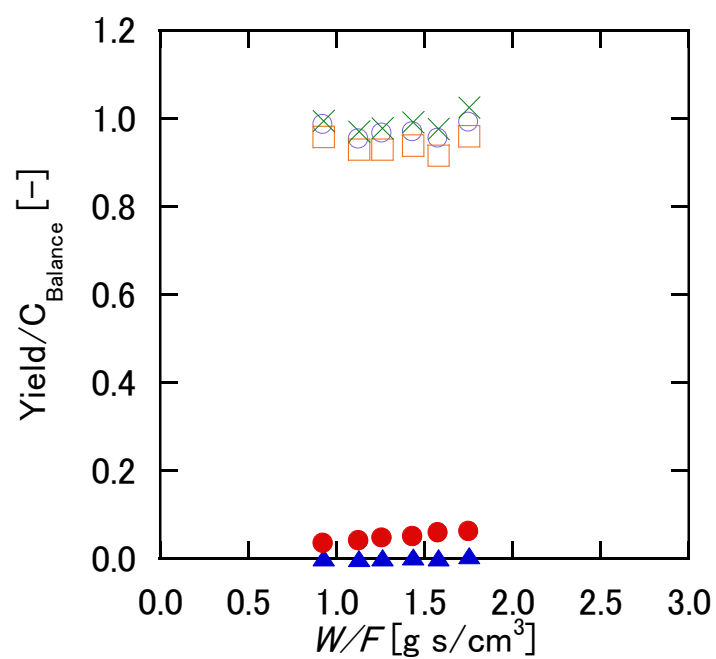


図 3.43 350°C、25 MPa [BAcid]@ $a=4.48 \times 10^{-3}$ M における実験結果

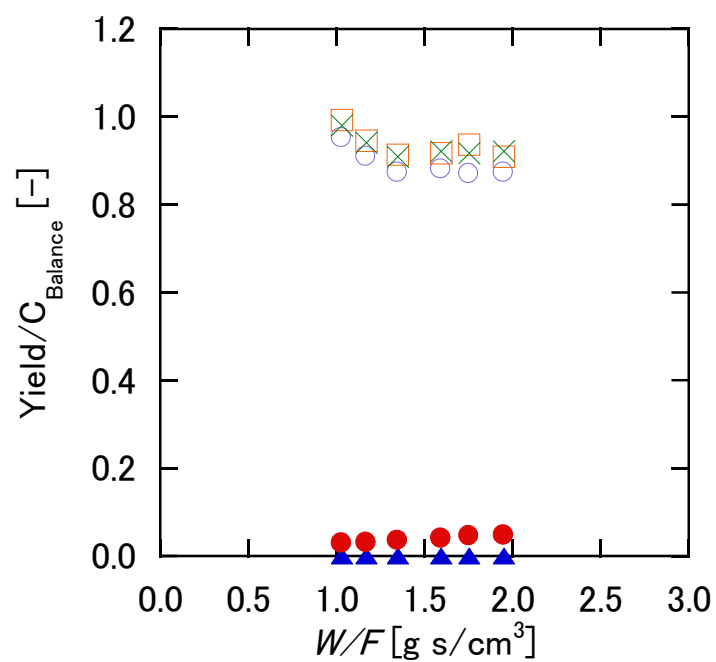


図 3.44 350°C、25 MPa [BAcid]@ $a=8.87 \times 10^{-3}$ M における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

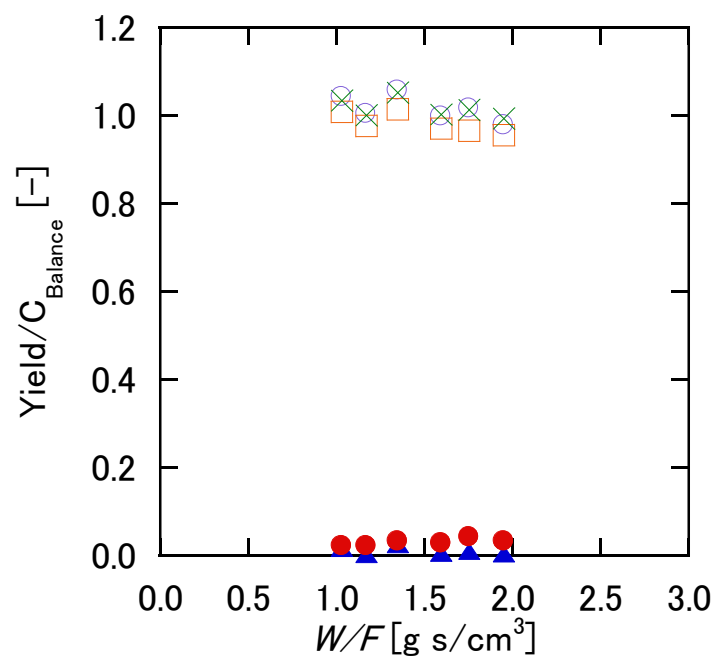


図 3.45 350°C、25 MPa [BAcid]@ $a=1.96 \times 10^{-2}$ M における実験結果

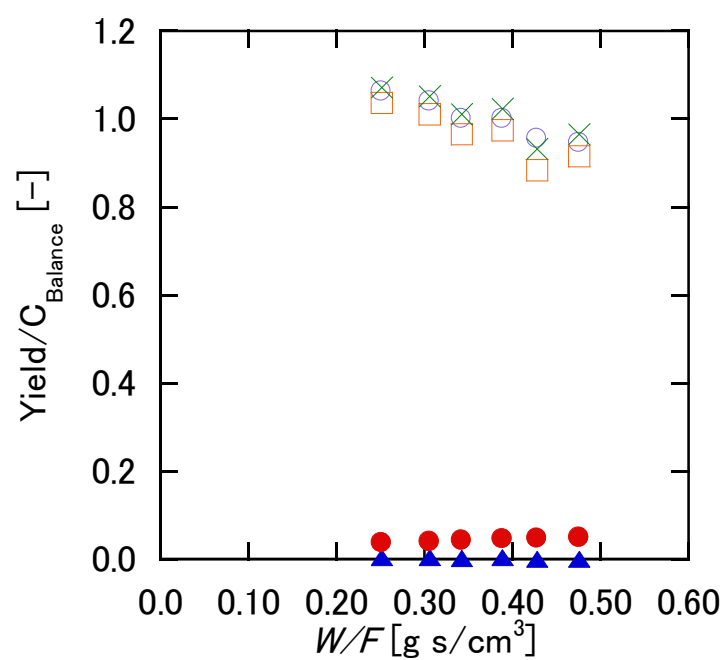


図 3.46 400°C、25 MPa [BAcid]@ $a=1.99 \times 10^{-3}$ M における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

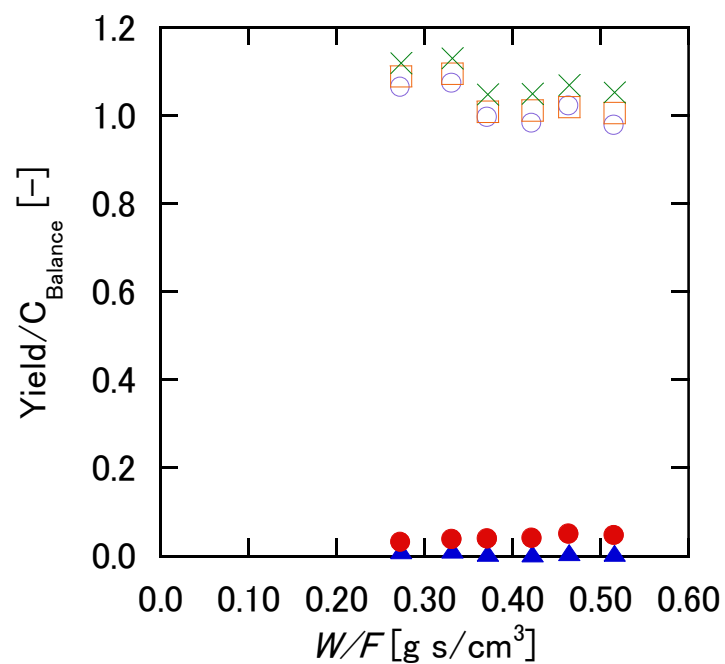


図 3.47 400°C、25 MPa [BAcid]@ $a=5.35 \times 10^{-3}$ M における実験結果

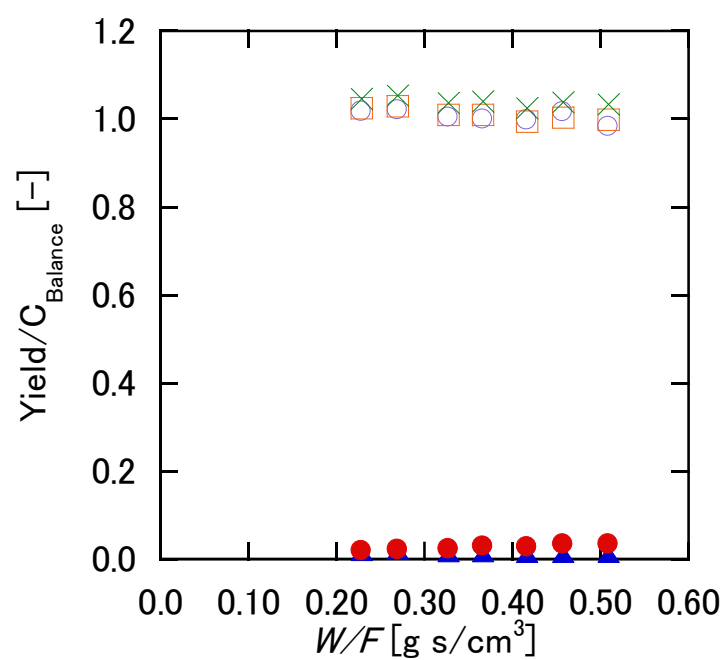


図 3.48 400°C、25 MPa [BAcid]@ $a=1.33 \times 10^{-2}$ M における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

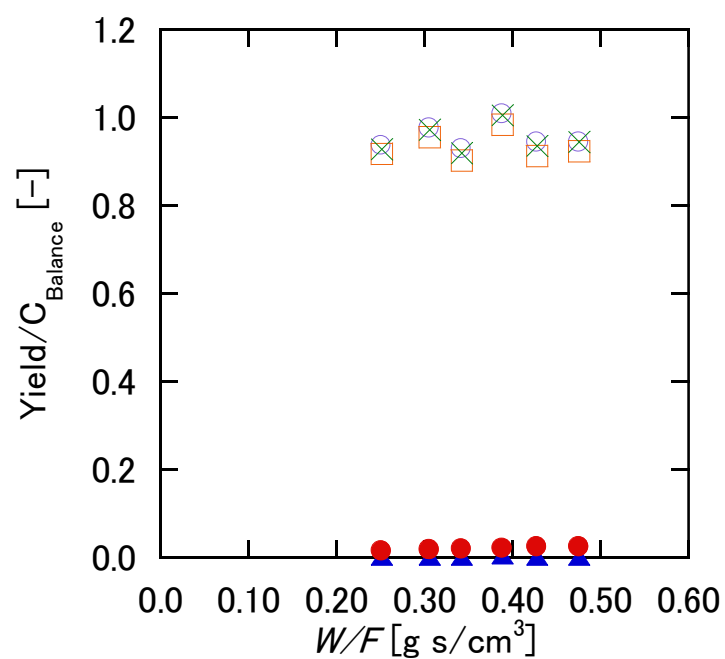


図 3.49 400°C、25 MPa [BAcid]@ $a=2.25 \times 10^{-2}$ M における実験結果

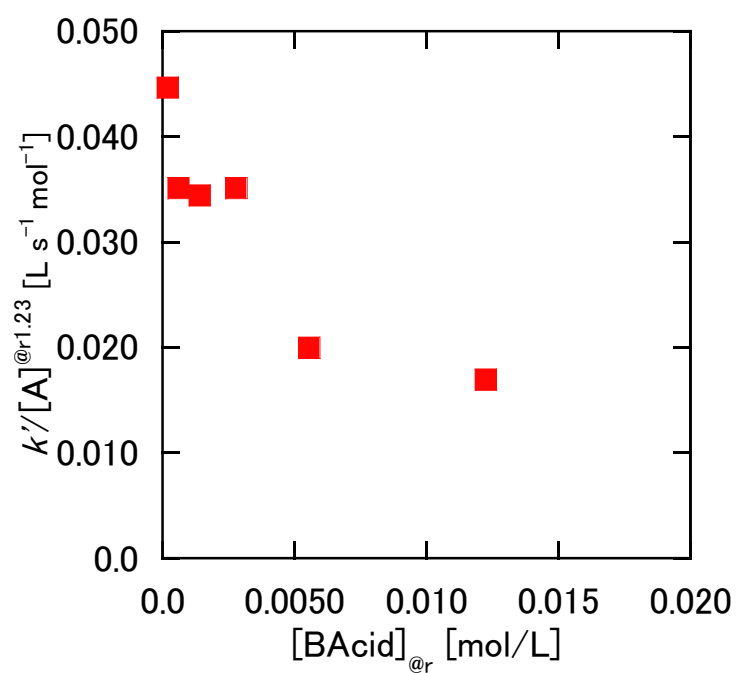


図 3.50 350°C、25 MPa における擬 1 次速度定数と安息香酸濃度の関係

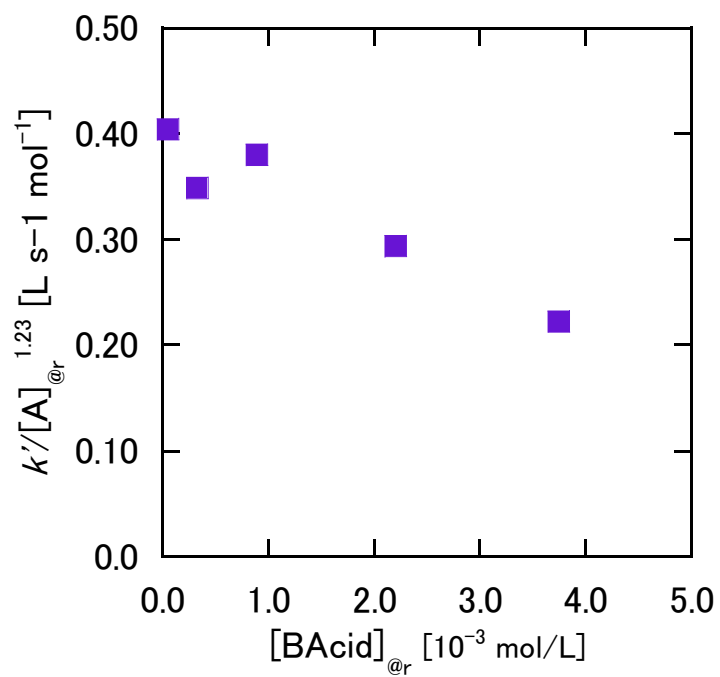


図 3.51 400°C、25 MPa における擬 1 次速度定数と安息香酸濃度の関係

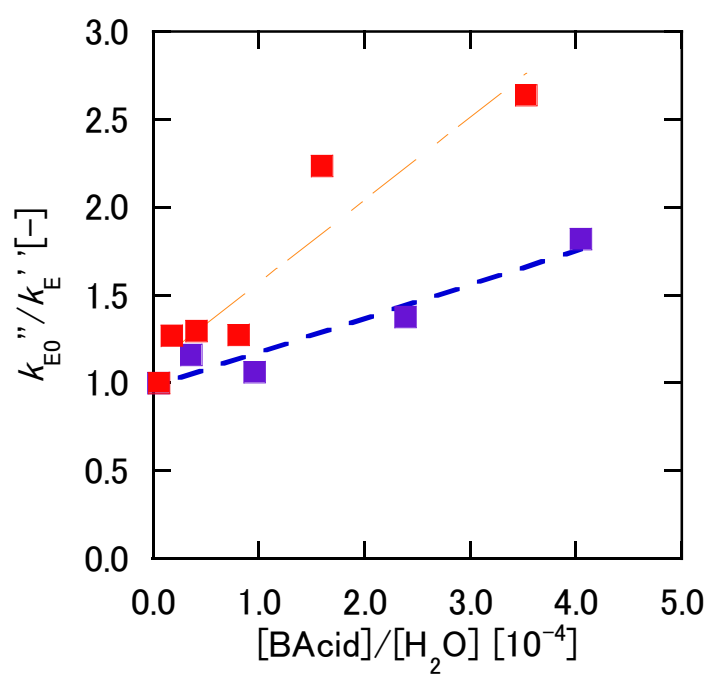


図 3.52 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の被毒による速度定数の変化と温度の関係(■: 350°C、■: 400°C)

第4章 高温高压水中のLDHの固体塩基触媒反応

4.1 触媒のキャラクタリゼーション

1.4章でも述べたようにLDHはMgとAlの2種類の金属からなる層状複水酸化物であり、高温では化合物内の水分子が蒸発するため使用温度によって構造変化する。本研究ではまず高温高压水中でLDH(モル比: Mg/Al=3)を使用した際の構造変化について検討を行った。

4.1.1 使用後の結晶構造変化

図4.1に本研究で作製したLDHの焼成前後、また550°C焼成後に水和したLDHのXRD測定結果を示す。LDHのXRDカードデータがなかったことから既往の報告[62]のXRD測定結果と比較したところ非常に良く似た傾向を示したことから、LDHの特徴である焼成後にMgO構造になり、水和するとMemory Effectを示すこと、そして測定結果からBragg式($\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.54 \text{ \AA}$ として計算)から求めた層間距離が7.84 Åと既往の報告7.8 Åと一致したことから、本研究で作製した触媒はLDHであると結論付けた。図4.2に反応で使用了後のLDHのXRD測定結果を示すが、反応温度によって構造が変化していることがわかる。各温度におけるLDHの構造を表4.1.1に示すが、350°CまではLDH構造が保たれながらMg(OH)₂及びAlO(OH)が生成しており、400°CではLDH構造が消失しMg(OH)₂及びMgAl₂O₄構造になっていることがわかる。LDHの活性を検討する場合に反応中の触媒構造を把握する必要があり、この構造変化がいつ起きているのかを次に検討した。触媒を反応器に詰めて蒸留水を流して圧力のみ上昇させた実験及び、圧力を上昇させた後反応器が350°Cになって直ぐに降温降压させた実験を行い、各条件での触媒構造の変化を調べた。結果を図4.3に示すが、圧力と温度を上げたのみの実験と反応までさせた実験で触媒構造に差異がないことがわかり、LDHを用いた反応を行う際には構造変化した後の触媒の活性を検討することになることがわかった。

触媒構造の変化について考察する。図4.2よりLDHの層構造を示す低角側のピークが温度と共に高角側へ移動し、層間が縮まっていくことがわかる。気相中で温度を変化させLDHの構造を変化させると200°Cでは層間の水が脱離することで層間が縮み、200°Cで層間は6.4 Åとなり、200°C以上では結晶構造内のOH基が脱水され、

350°C まで上昇させると LDH 構造がなくなり MgO の構造が現れると報告されている[62]。しかしながら高温高压水中では 200°C においても層間距離は 7.82 Å と変化なく、また 350°C においてもピークは小さいものの LDH 構造が保たれており、層間距離も 7.29 Å と大きく縮むことはなかった。これは水が多量に存在する高温高压水中では層間や触媒構造中の脱水が起こりにくいため層間距離が減少しなかったと考えられる。また一度 350°C、25 MPa の高温高压水中で使した LDH を焼成すると MgO 及び Al₂O₃ が生成すると考えられるが、再び MgO 及び MgAl₂O₄ 構造を示すことがわかった。これは 350°C では完全に LDH の構造が消えていないことを示唆していると考えられ、また触媒の再利用が可能であることも考えられる。一方で臨界点を越え水密度が大きく低下した 400°C では LDH 構造が消え、また水酸化物 AlO(OH)ではなく酸化物 MgAl₂O₄が生成した。400°C で焼成した Mg:Al=3:1 の LDH を水和し、また 400°C で焼成すると MgAl₂O₄が生成することが報告[92]されていることから、400°C の高温高压水は LDH の層間の脱水を抑制できるほど水密度が高くなく、LDH を使用する際には気相中の反応として捉えられることが示唆された。

LDH では水密度の高い高温高压水中では気相中と異なる構造変化が起き、水密度が低いと気相中と同じ構造変化が起きることを述べた。触媒の層構造には層間距離によって分子を選択するという分子ふるい効果が期待されており、本結果は高温気相中では層構造を保てない LDH が水密度の高い高温高压水で用いることができる可能性を示したといえ、また高温高压水は高拡散性であるため層内への分子のインターカレーションの促進が期待できるため高温高压水の特徴を生かした反応場になり得ると考えられる。また層構造が保てなかった 400°C において、より水密度が高い高压条件では LDH の構造を保つことができる可能性も考えられる。

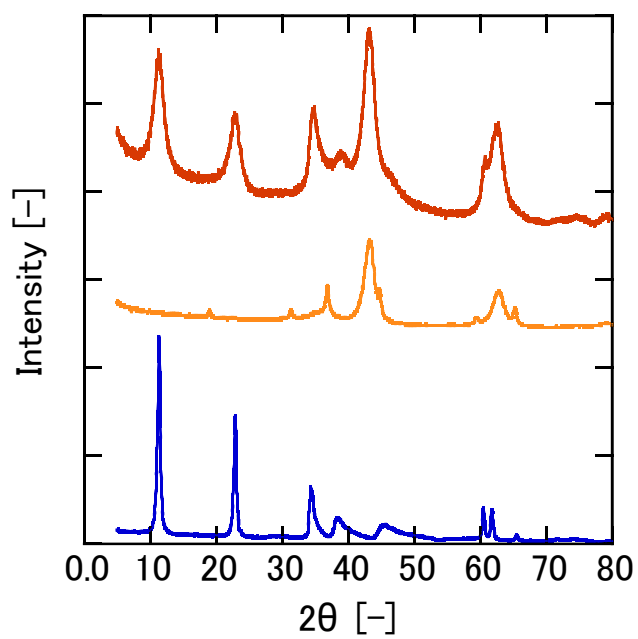


図 4.1 調整触媒の XRD 測定結果
(上段: 水和後 LDH, 中段: 焼成後 LDH, 下段: 焼成前 LDH)

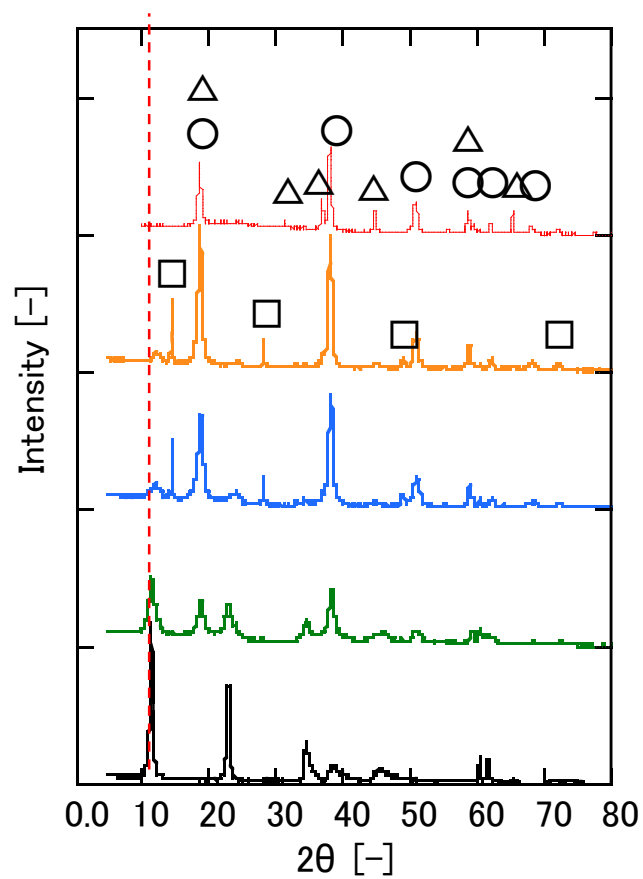


図 4.2 反応後触媒の XRD 測定結果
 (上段から順に 400°C, 350°C, 300°C, 250°C, 使用前)
 ○: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, △: MgAl_2O_4 , □: $\text{AlO}(\text{OH})$

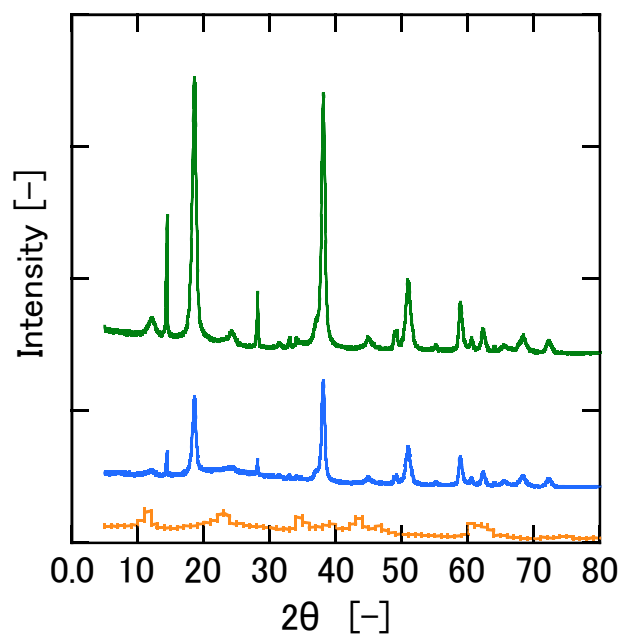


図 4.3 XRD 測定結果

(上段から順に 350°C 反応後, 350°C 昇温昇圧のみ, 昇圧のみ)

表 4.1 使用温度と触媒構造

使用温度 [°C]	触媒構造	層間距離 [Å]
250	LDH, Mg(OH) ₂ , AlO(OH)	7.82
300	LDH, Mg(OH) ₂ , AlO(OH)	7.47
350	LDH, Mg(OH) ₂ , AlO(OH)	7.29
400	Mg(OH) ₂ , MgAl ₂ O ₄	層なし

4.1.2 使用温度による細孔変化

使用した触媒の表面積及び細孔について行った検討結果を示す。LDH の触媒活性は温度変化した後によるものであるため、回分式反応器を用いて一度反応温度(250, 350, 400°C)で 2 時間処理した後に窒素吸着測定を行った。図 4.4-8 及び表 4.2 に結果を示す。表面積及び細孔体積は使用温度と共に小さく、対して細孔半径は大きくなる傾向を示した。LDH は焼成中気体が発生するため表面積が大きくなることが知られており[62]、本研究でも焼成後の LDH の表面がもっとも大きかった。250-350°C では LDH の層構造が復元しているため表面積が小さくなったと考えられる。400°C では層構造が消失するため表面積が大きくなることが考えられたが、逆の傾向を示した。細孔半径が大きくなったことと合わせて考慮すると金属酸化物が焼結して凝集してしまった可能性が考えられる。

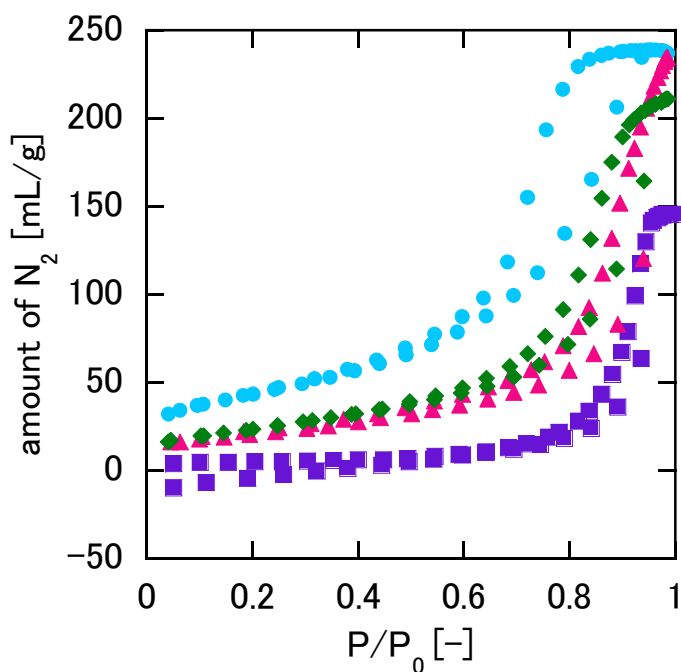


図 4.4 LDH 吸着等温線

(●: 焼成後, ◆: 250°C 処理後, ▲: 350°C 処理後, ■: 400°C 処理後)

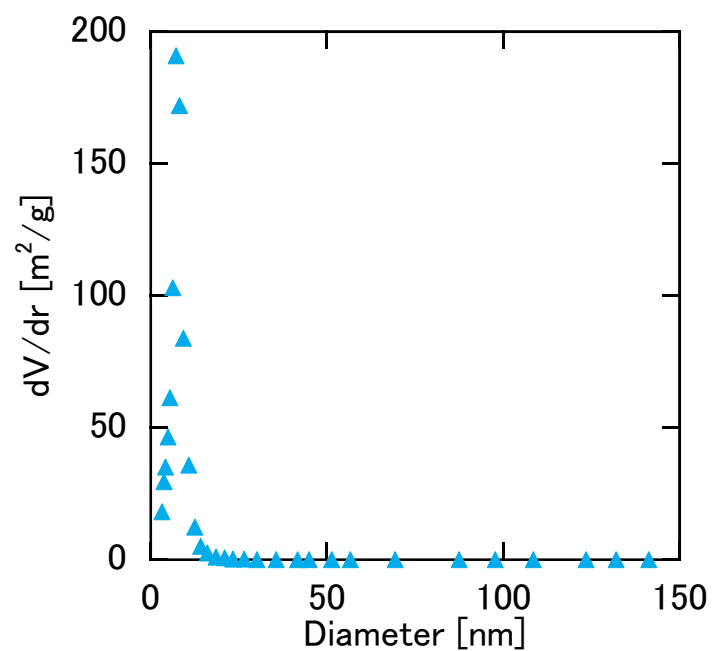


図 4.5 焼成後 LDH 面積細孔分布

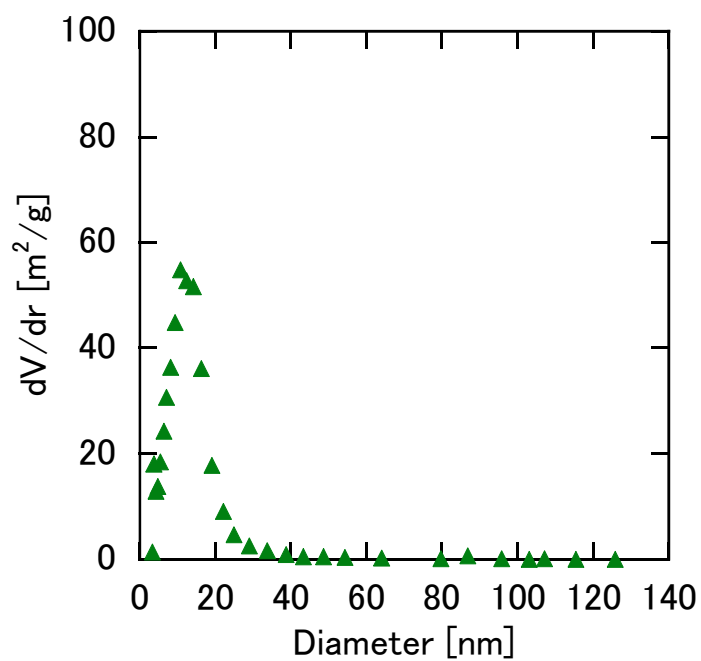


図 4.6 250°C 処理後 LDH 面積細孔分布

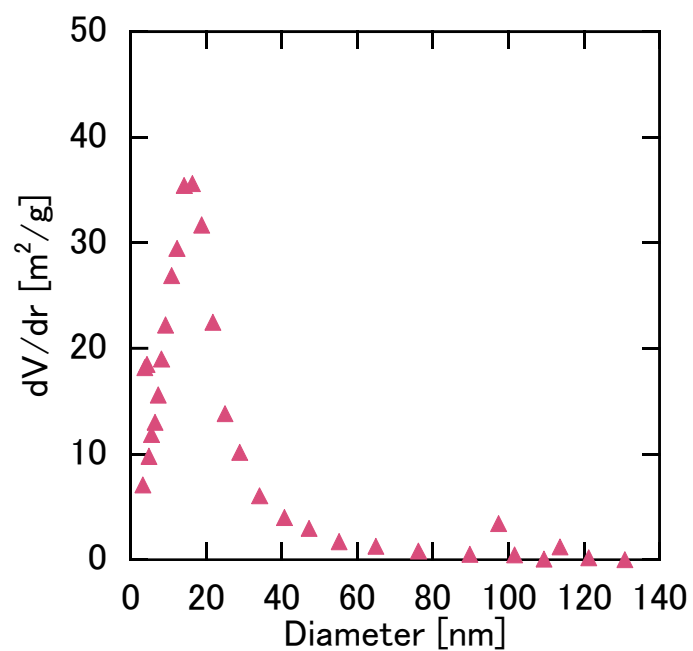


图 4.7 350°C 处理後 LDH 面積細孔分布

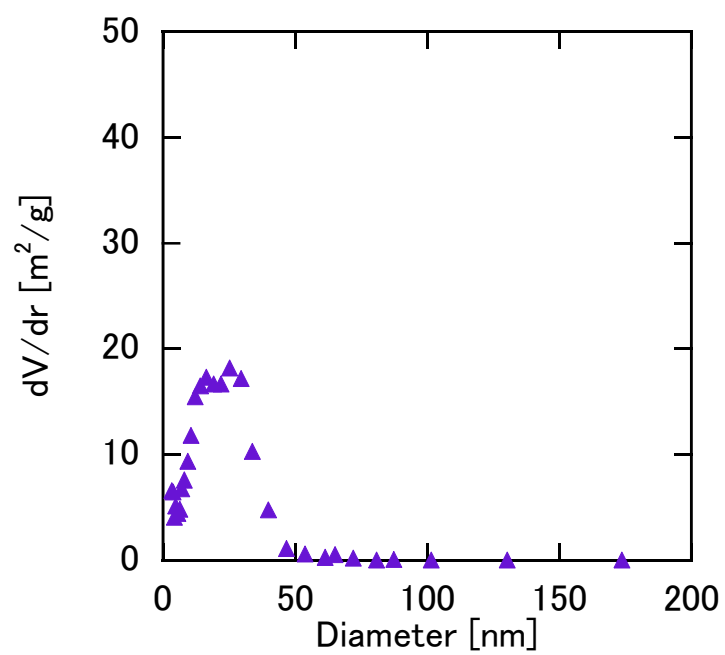


图 4.8 400°C 处理後 LDH 面積細孔分布

表 4.2 触媒表面積及び細孔の比較

	焼成後 LDH	250°C 処理後	350°C 処理後	400°C 処理後
S_{BET} [m ² /g]	152	86.8	74.2	15.8
細孔半径 [nm]	3.60	5.40	8.17	12.7
細孔体積 [cm ³ /g]	0.390	0.339	0.370	0.253

4.2 酸性物質の添加による塩基性の検討

LDH も $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と同様の手法を用いて、以下の条件で塩基性の検討を行った。

・条件

温度: 350°C

圧力: 25 MPa

$[\text{Acetone}]_{0@\text{ambient}}$: 1.71-2.41 [mol/L]

$[\text{Benzaldehyde}]_{0@\text{ambient}}$: 0.0582-0.145 [mol/L]

$[\text{Benzoic Acid}]_{@\text{ambient}}$: 3.09×10^{-4} - 2.36×10^{-2} [mol/L]

4.2.1 実験結果と考察

図 4.9-14 に 350°C 、25 MPa における実験結果を、また図 4.15 に反応器中の安息香酸濃度と擬 1 次速度定数の関係を示す。LDH においても $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と同様に安息香酸の増加とともに擬 1 次速度定数が減少することより、高温高圧水中においても塩基性を示していることが示された。次に 3.4 章で示したように

$$\frac{k''_{E0}}{k''_E} = 1 + \frac{K_{BA}}{K_H} \cdot \frac{[\text{BAcid}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.1)$$

上式から吸着平衡定数の比が求められるので、図 4.16 に示す。図 4.16 からわかるように LDH と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の被毒による擬 1 次速度定数の減少の傾向がほぼ同じとなり、傾きから求めた $\Delta(\Delta G^\circ)$ も両触媒とも 44.2 kJ/mol と等しくなったことからアルドール縮合は触媒種に関わらず同一強度の塩基点によって触媒されることが示唆された。

4.2.2 $\text{AlO}(\text{OH})$ を用いたアルドール縮合の検討

350°C において LDH は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{AlO}(\text{OH})$ に変化することを述べたが、Al は Mg より塩基性が弱いことが知られており [88]、触媒活性を示さない可能性があるため $\text{AlO}(\text{OH})$ 単独での触媒活性を以下の条件で検討した。

・条件

温度: 350°C

圧力: 25 MPa

[Acetone]_{0@ambient}: 2.13 [mol/L]

[Benzaldehyde]_{0@ambient}: 0.0570 [mol/L]

調整した Al 触媒及び高温高压水で処理した後の Al 触媒の構造について調べた。図 4.17 に XRD 結果を示す通り、焼成後は Al_2O_3 構造を取り、高温高压水で処理後の触媒は $\text{AlO}(\text{OH})$ 構造を示すことがわかった。よって本実験では $\text{AlO}(\text{OH})$ の触媒活性を検討していることが確認された。

図 4.18 に $\text{AlO}(\text{OH})$ を触媒として用いた実験の結果を示すが、ほとんどベンザルアセトンが生成しないことがわかる。また表 4.3 に LDH、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ そして $\text{AlO}(\text{OH})$ の擬 1 次速度定数 $k/[\text{A}]^{1.23}$ を示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の擬 1 次速度定数は LDH よりもやや小さく、一方 $\text{AlO}(\text{OH})$ は LDH と比較して 1/10 程度小さいことがわかった。4.1.1 及び $\text{AlO}(\text{OH})$ の結果から、 350°C における LDH の活性は温度変化で生じた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の塩基点によると考えられる。しかし LDH の活性は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりもやや大きく、その原因として変成した触媒に微かに残っている LDH の構造に起因する活性が影響した可能性が考えられる。LDH では Mg^{2+} の一部が Al^{3+} に置換されるため陰イオンによる補完が必要になり、塩基点が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりも多く存在していると推察される。

以上から LDH の塩基点の強度は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と等しいと考えられ、両触媒の活性の差異は塩基点の存在量に依存していると考えられる。このように LDH は高温高压水による触媒構造の変化に大きく依存していることが示された。

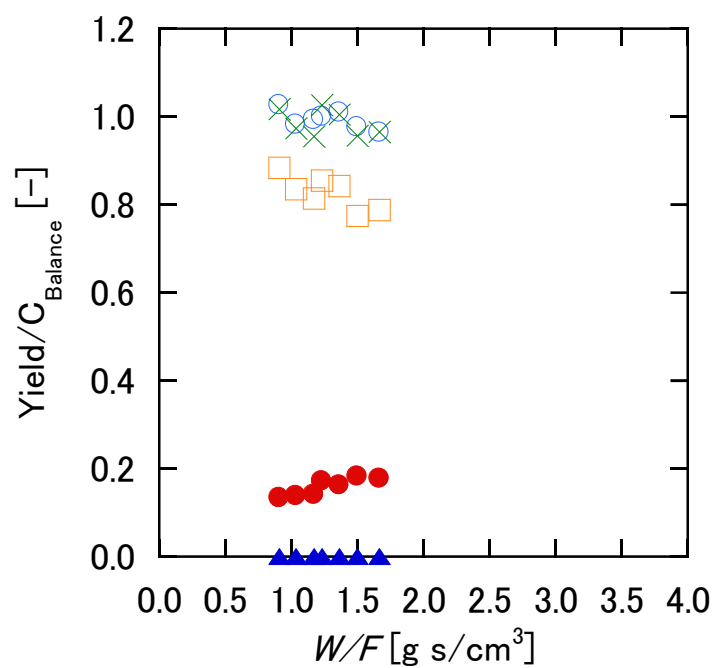


図 4.9 350°C、25 MPa、[BAcid]@a=3.10×10⁻⁴ M における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

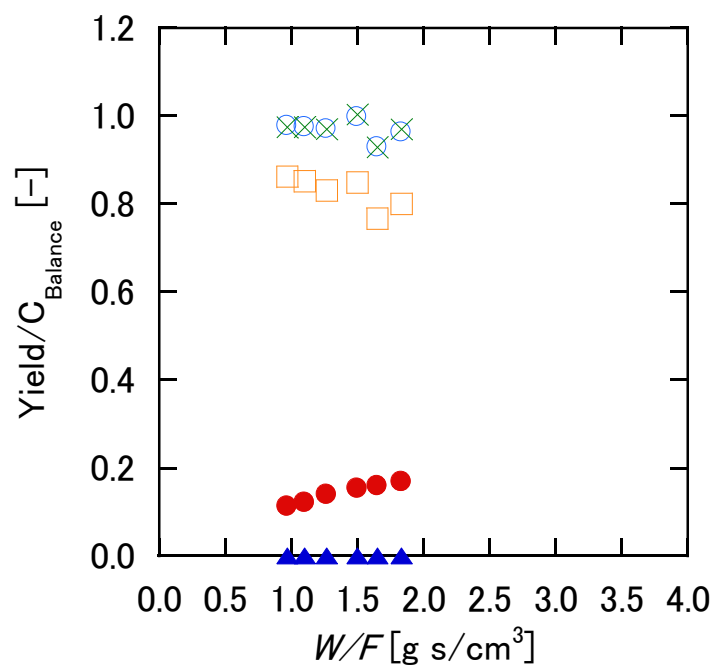


図 4.10 350°C、25 MPa、[BAcid]@a=9.89×10⁻⁴ M における実験結果

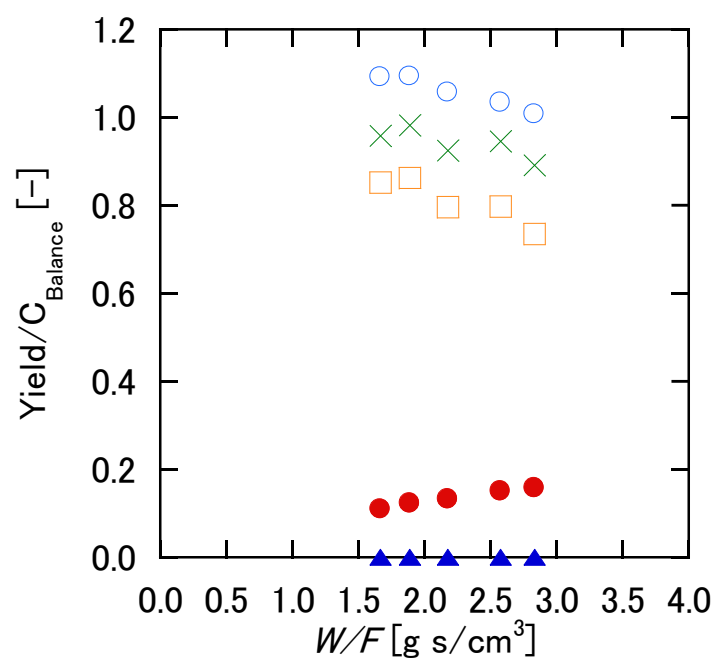


図 4.11 350°C、25 MPa、[BAcid]@a=2.38×10⁻³ Mにおける実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

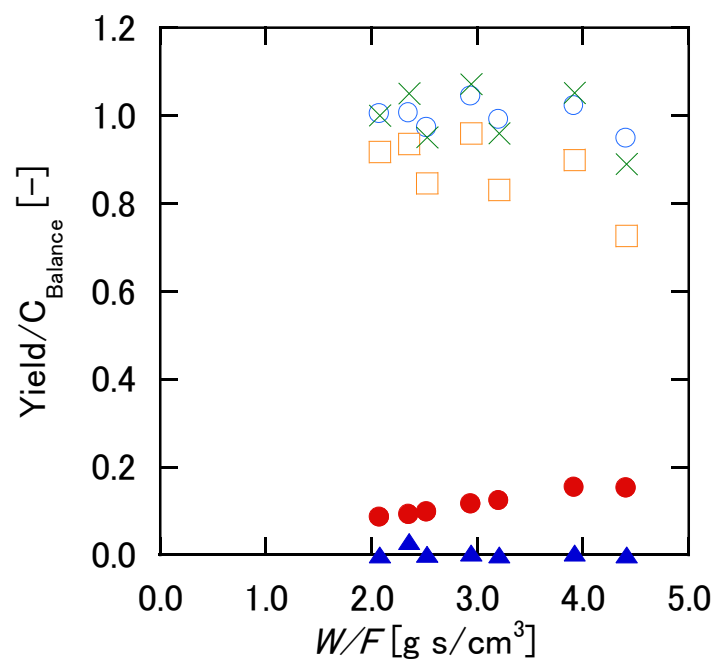


図 4.12 350°C、25 MPa、[BAcid]@a=1.13×10⁻² Mにおける実験結果

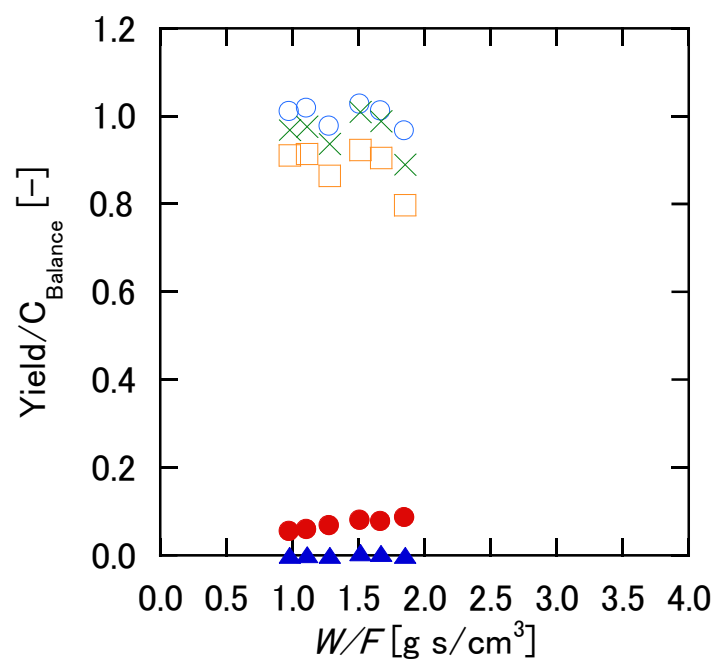


図 4.13 350°C、25 MPa、[BAcid]@ $a=1.74 \times 10^{-2}$ M における実験結果
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
 ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

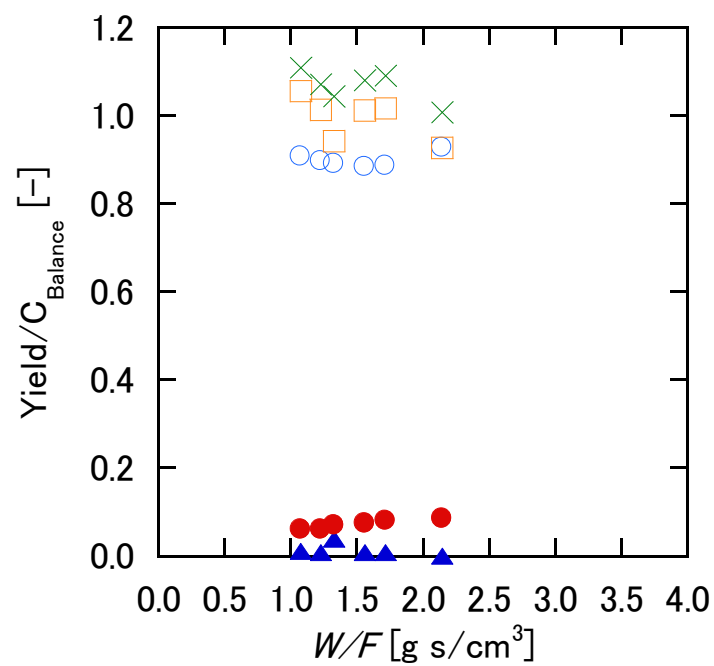


図 4.14 350°C、25 MPa、[BAcid]@ $a=2.36 \times 10^{-2}$ M における実験結果

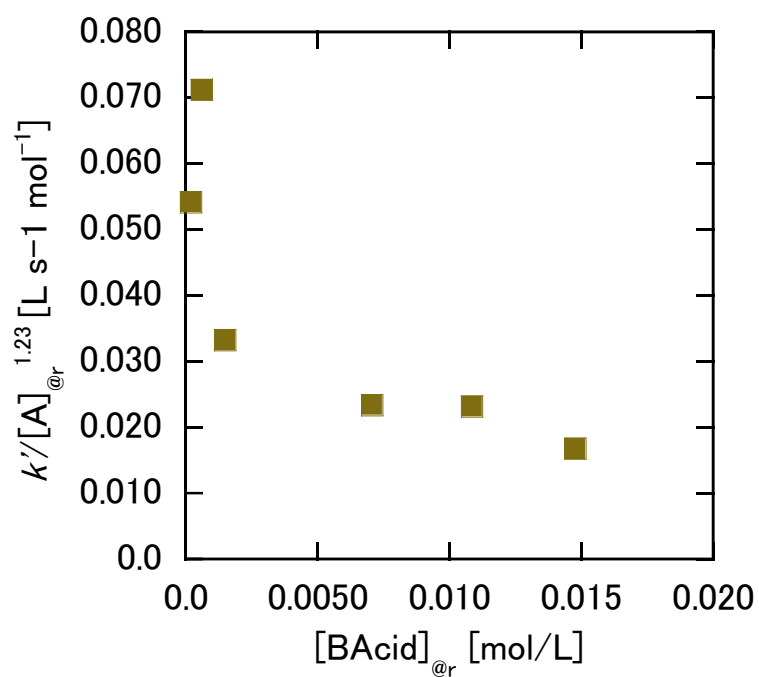


図 4.15 350°C、25 MPa における擬 1 次速度定数と安息香酸濃度の関係

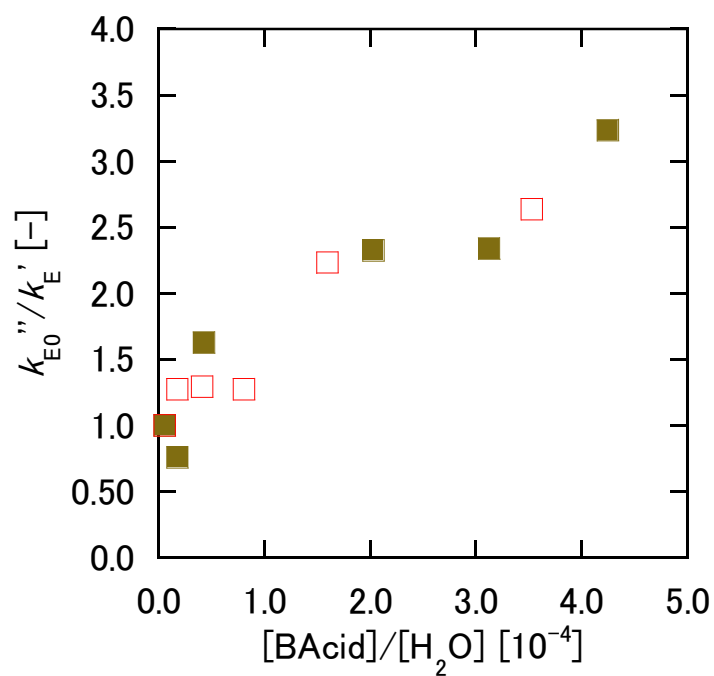


図 4.16 350°C、25 MPa における触媒被毒と触媒種の差異
(■: LDH、□: Mg(OH)₂)

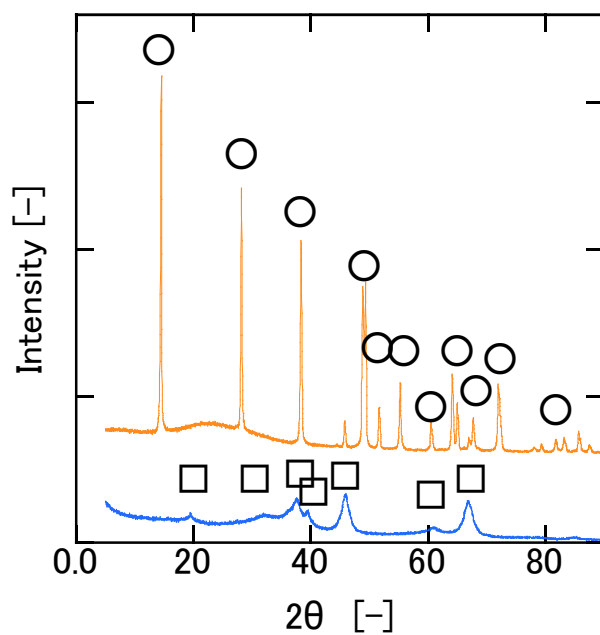


図 4.17 Al 触媒の構造(上: 処理後触媒、下: 焼成後触媒)
○: $\text{AlO}(\text{OH})$ 、□: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

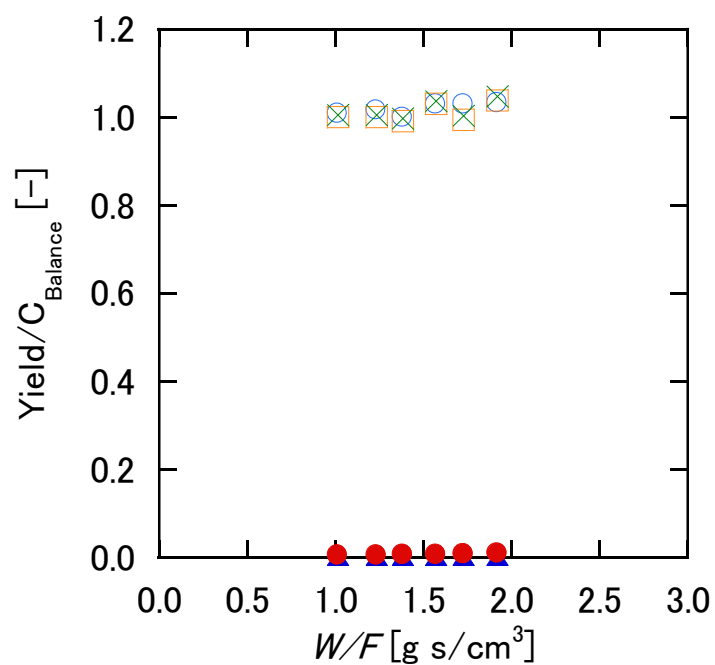


図 4.18 $\text{AlO}(\text{OH})$ 触媒(350°C、25 MPa)を用いた実験の結果
(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

表 4.3 触媒種と擬 1 次速度定数

触媒種	擬 1 次速度定数 $k'/[A]^{1.23}$
LDH (Mg(OH) ₂ +AlO(OH))	0.0541
Mg(OH) ₂	0.0446
AlO(OH)	0.00375

4.3 LDH の高温高压水中における安定性

高温高压水中で金属酸化物を触媒として使用する場合、触媒構造が変化してしまうだけでなく触媒種の浸出やそれに伴う活性の低下が報告されている。本章では **Mg** 及び **Al** の高温高压水における浸出、LDH の使用時間と活性の関係について行った検討について述べる。

4.3.1 金属イオンの浸出

Mg 及び **Al** の高温高压水中における浸出量を検討した。本実験は ICP-MS で分析を行うため、アルドール縮合の検討とは異なりアセトン及びベンズアルデヒドが含まれていない条件における浸出量であることに注意が必要である。条件は以下の通りである。

・条件

温度: 350°C

圧力: 25 MPa

触媒充填量: 0.0805 g

実験は昇温昇圧過程、安定後 30 分及び 60 分そして降温降圧過程においてそれぞれサンプリングを行い、金属イオンの濃度を測定した。総浸出量は測定した金属濃度にサンプル量に乗して求めた。充填した触媒は **Mg** 総量の 1/4 が **Al** によって置換された **MgO** であることから、化学式は電気的中性になるように $\text{Mg}_3\text{AlO}_{4.5}$ であると仮定して、充填した触媒中の金属種の量を計算した。表 4.4 に結果を示す。表 4.4 から両金属はほとんど溶出しないことがわかり、また **Al** よりは **Mg** が比較的溶出しやすいことがわかった。350°C の高温高压水中で LDH 中の **Al** は $\text{AlO}(\text{OH})$ と変化しているが、 $\text{AlO}(\text{OH})$ の溶解度積に関するデータは見つけることができなかった。参考として類似した水酸化物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ に関して $K_{\text{sp}}=1.1 \times 10^{-33}$ であり、一方 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $K_{\text{sp}}=1.8 \times 10^{-11}$ [50] であることから、**Mg** が浸出しやすいことは妥当であると考えられる。また温度圧力が安定してからはあまり浸出せず、温度・圧力を変化させている際の割合が高いこともわかる。これはイオン積が高く金属が浸出しやすい低温度域をサンプリング中に通るためと考えられ、降温降圧過程でより浸出量が多いのは昇温昇圧速度よりも降温降圧速度の方が遅いため、低温度領域でサンプリングしている時間が長いためである

と推察される。

表 4.4 金属浸出量

	Mg	Al
昇温昇圧過程 [ppm/%]	$3.49 \times 10^{-3} / 3.95$	$1.29 \times 10^{-3} / 18.5$
30 分 [ppm/%]	$2.67 \times 10^{-3} / 0.97$	$6.59 \times 10^{-4} / 3.01$
60 分 [ppm/%]	$1.73 \times 10^{-3} / 0.63$	$8.33 \times 10^{-4} / 3.82$
降温降圧過程 [ppm/%]	0.106/ 94.5	$6.37 \times 10^{-3} / 74.6$
総溶出量 [g]	2.74×10^{-4}	2.17×10^{-5}
溶出割合 [%]	0.845	0.181

4.3.2 使用時間と活性の劣化

触媒活性の使用時間変化を以下の条件で検討した。

・条件

温度: 250-400°C

圧力: 25 MPa

[Acetone]_{0@ambient}: 1.71-2.41 [mol/L]

[Benzaldehyde]_{0@ambient}: 0.0582-0.145 [mol/L]

[Benzoic Acid]_{@ambient}: 3.09×10^{-4} - 2.36×10^{-2} [mol/L]

各温度における実験結果を図 4.19-22 に、各温度におけるベンザルアセトンの収率を拡大した結果を図 4.23 に示す。ここで使用開始時間とは有機溶媒を送液するシリンジポンプを始動した時間である。短い使用時間ではカーボンバランスが大きく低下しているが、これは送液した反応器内で完全に混合されて溶液が排出されるまで時間がかかったためだと考えられ、完全にラインが置換されるまで 1.5 時間程度かかると

わかる。そのため開始 2 時間以降の収率について比較すると 400°C で 9.65 % (開始 2 h) から 6.63 % (開始 6 h) へと低下が見られるものの、その他の温度ではあまり変化しなかった。しかし、実験初期では供給される反応基質が少ないにも関わらずベンザルアセトン収率が混合後と同程度であることから、本実験結果では示すことができなかったものの LDH の初期活性が高い可能性が示唆される。

金属種が浸出することで触媒活性が低下するならば使用時間と共に触媒活性が低下し、また金属イオンが浸出しやすい亜臨界条件で活性が低下する傾向を示すと考えられるが、本研究結果はそのような傾向を示していない。そのため LDH の劣化の原因は金属浸出ではないと考えられる。気相中で TiO_2 を触媒としてアルドール縮合を行った場合[93]、使用後直ぐに活性が低下し、その後変化しなかったという報告では原因として触媒表面の活性点に反応物が強く吸着したためと述べている。本実験でも同様の現象が起きていると考えられ、図 4.24 に実験後の触媒の写真を示す。混合後に活性の低下は見られなかった 250°C で使用後の触媒は橙色を呈した。ベンザルアセトンは黄褐色であり、ベンザルアセトンにさらにアセトンがアルドール縮合したジベンジリデンアセトンは淡黄色であり、これらの物質が析出していると考えられるが、250°C における触媒活性の時間変化を考慮するとこれらは使用初期において高活性な塩基点上で反応が進行し、そのまま析出することで LDH の初期活性を低下させたと考えられる。一方 400°C は灰色を呈しており 250°C で使用した触媒とは大きく異なるため、活性低下の原因となる物質が異なると考えられる。400°C での実験において特徴的な生成物として安息香酸が挙げられ、250-350°C よりも 1 桁程度多く生成する結果もある。安息香酸は酸性物質であるため LDH を被毒すると考えられるが、安息香酸を基質に含めた実験では副生成物として生成する安息香酸よりも大量に入れているにも関わらず失活することはなかったことから安息香酸による被毒による低下ではないと考えられる。そのため 400°C で使用すると生成する MgAl_2O_4 に起因する可能性が有力であると考えられるが、本研究ではその検討は行っておらず、さらなる検討が必要である。

4.3 章では LDH の活性と 6 時間までの使用時間との関係を述べた。400°C 以上で LDH の実験を行う際には実験時間と共に LDH の活性低下を考慮に入れる必要があると考えられるが、本検討では使用時間による収率の補正を行っていないため注意が必要である。

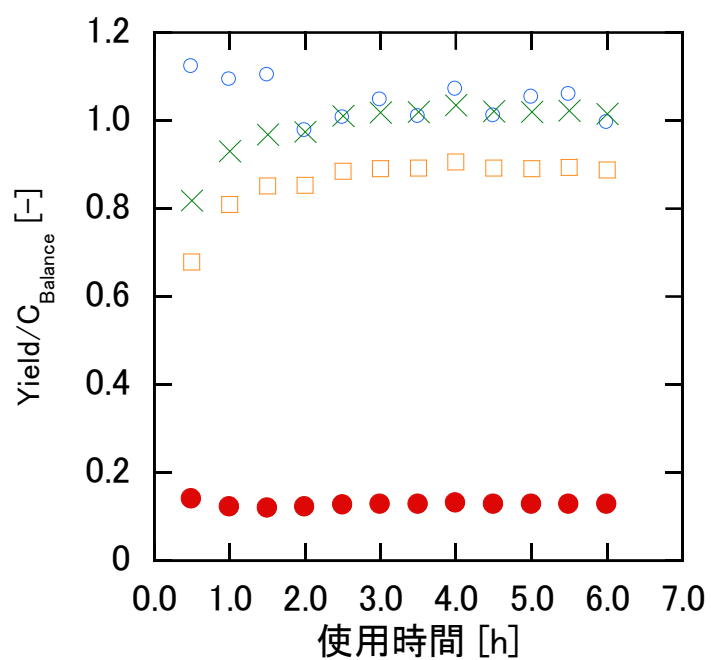


図 4.19 触媒活性の劣化(250°, 25 MPa, $W/F=2.11$ [g s/cm³])

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率、●: ベンザルアセトン収率、
×: カーボンバランス)

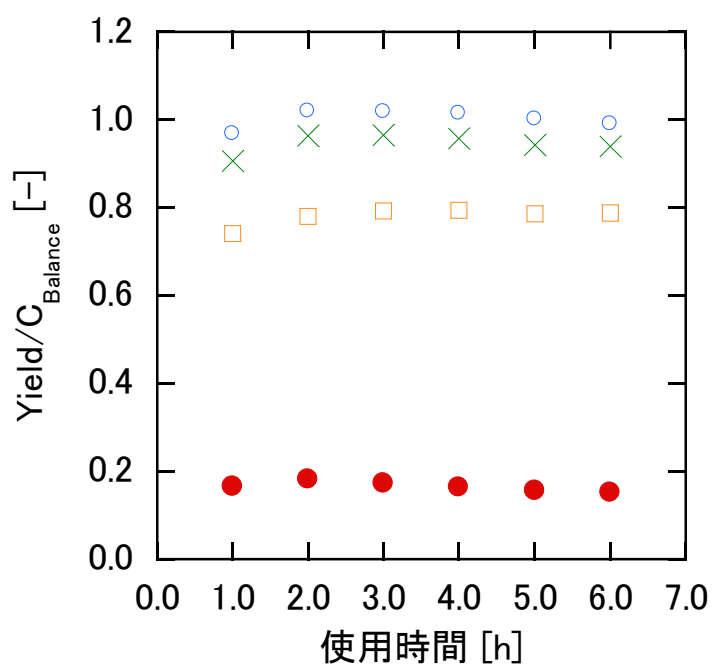


図 4.20 触媒活性の劣化(300°C, 25 MPa, $W/F=1.94$ [g s/cm³])

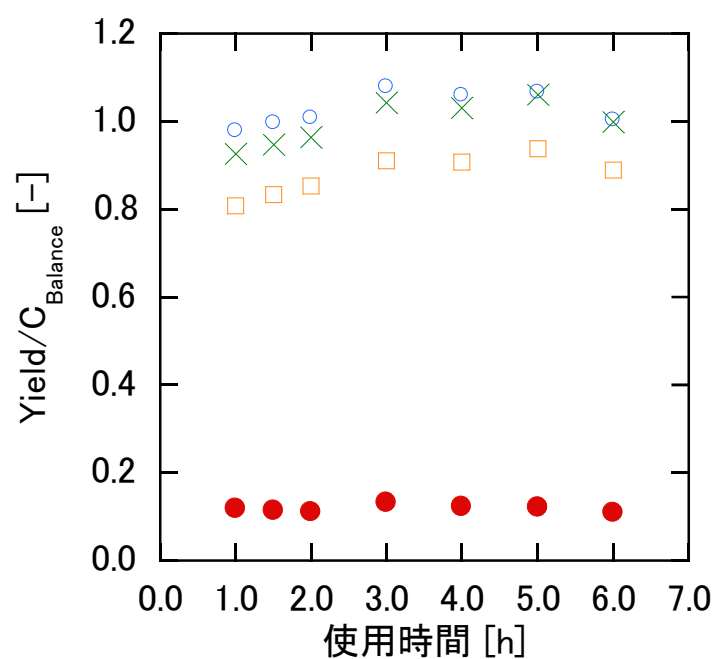


図 4.21 触媒活性の劣化(350°C, 25 MPa, $W/F=1.55$ [g s/cm³])
 (○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率、●: ベンザルアセトン収率、
 ×: カーボンバランス)

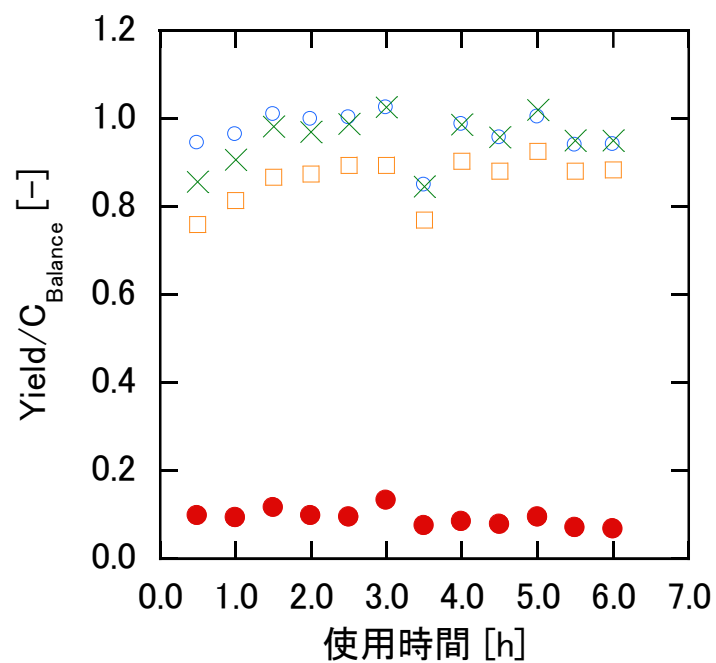


図 4.22 触媒活性の劣化(400°C, 25 MPa, $W/F=0.440$ [g s/cm³])

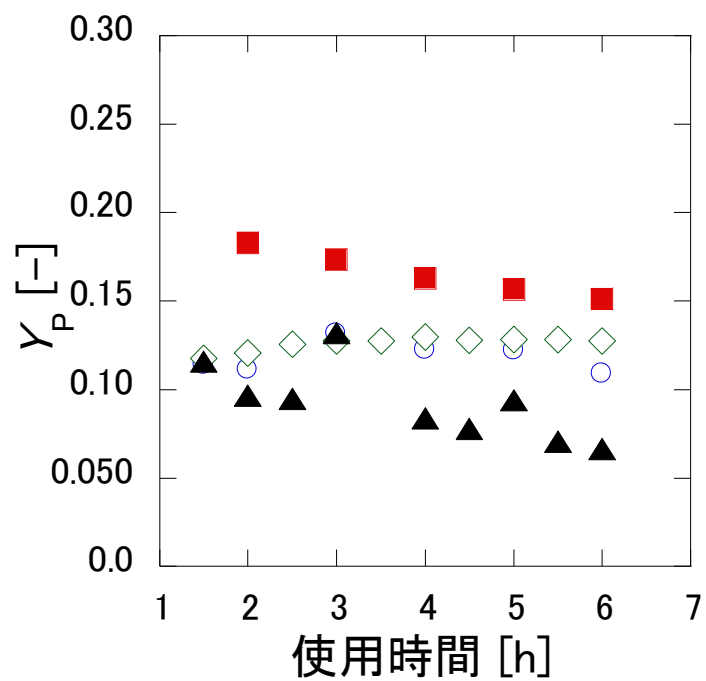


図 4.23 触媒活性の劣化(◇: 250°C, ■: 300°C, ○: 350°C, ▲: 400°C)



図 4.24 反応後の触媒の写真(左: 250°C, 右: 400°C)

4.4 LDH 活性の温度依存性

本章では上記で述べたように使用温度によって触媒構造が変化する LDH 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に対する活性の温度変化について検討を行った。

4.4.1 物質移動過程の影響

3.1 章と同様に LDH においても粒子外表面及び粒子内における物質移動過程の影響を評価した。ただし見かけ密度については $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の値を用い、 300°C にて使用した LDH は XRD 測定結果が同じだった 250°C で生成した触媒と同じであるとして計算した。また粒子内物質移動の評価を行う際に LDH はメソ孔を有していたため並列細孔モデル[50]を用いて屈曲定数を 4 として計算した。物質移動過程の影響評価の結果について表 4.5 にまとめた。いずれの条件においても粒子外表面の物質移動過程の影響は無視できることが示された。粒子内の物質移動過程については完全な拡散律速となった条件($\varphi < 1$)は 350°C のみであったが、亜臨界条件で η はほぼ 1.0 と考えてもよい値であり、拡散の影響はほとんどないと考えられる。 400°C では拡散の影響が見られるものの完全な拡散律速ではないため、本研究では LDH の実験では拡散の影響を無視して考察を行った。

表 4.5 物質移動過程の影響評価

基質	T [$^\circ\text{C}$]	P [MPa]	$\frac{[\text{B}]_b - [\text{B}]_s}{[\text{B}]_b}$ [%]	D_{eB} [$10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$]	φ [-]	η [-]
ベンズアルデヒド	250	25	9.03×10^{-3}	15.8	0.139	0.989
	300		7.34×10^{-3}	16.8	0.145	0.988
	350		4.32×10^{-3}	28.6	9.25×10^{-2}	0.995
	400		0.586	0.918	0.658	0.810

4.4.2 温度依存性の検討

LDH 触媒活性の温度変化について以下の条件で検討を行った。

・条件

温度: 250-400°C

圧力: 25 MPa

[Acetone]_{0@ambient}: 1.89-2.19 [mol/L]

[Benzaldehyde]_{0@ambient}: 0.0557-0.0643 [mol/L]

実験結果を図 4.9 及び 4.25-27 に示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた時と同様の生成物が得られ、ベンザルアセトンが選択的に生成していることがわかった。反応機構が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を使用した際と同じ ER 機構であると仮定し、擬 1 次反応速度定数 $k[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ace}]^{1.23}$ の触媒による比較結果を図 4.28 に、単位触媒表面積あたりの擬 1 次反応速度定数を表 4.6 に示す。図 4.28 に示したように LDH の擬 1 次速度定数は 350°C で極小値を取り、またその値は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と同程度であった。4.2 章で述べたが、350°C でアルドール縮合に寄与する塩基点の強度は LDH と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で変わりはなく、 $\text{AlO}(\text{OH})$ も触媒活性を示さないことから 350°C による LDH の触媒活性は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ によるもので、残っている LDH は活性をほとんど示さないと考えられる。また LDH の層構造が比較的残っている 250-300°C では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりも活性が大きく、また層構造がなくなった 400°C でも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりも活性が大きくなった。一方で表 4.6 に示した単位表面積あたりで考えると、300°C で LDH と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は同程度となり、350°C では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が LDH を逆転し、400°C ではまた LDH が大きくなった。2 つの評価方法による結果に共通していることは 250、400°C では LDH の方が活性が大きいことである。250°C の結果から層構造を有している LDH は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりもアルドール縮合に対して高活性であり、また 400°C で変性して LDH から生じた MgAl_2O_4 は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりも高活性であることがわかった。350°C において $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりも LDH が単位面積あたりの擬 1 次速度定数が小さくなった原因については、LDH では 350°C で触媒表面上に $\text{AlO}(\text{OH})$ が析出するため表面積が大きくなるが $\text{AlO}(\text{OH})$ はアルドール縮合に対して活性を示さないため、結果として単位表面積あたりでの活性が落ちてしまうことが考えられる。また単位からわかるように単位表面積あたりとは単位触媒重量あたりでもある。LDH には Al が含まれているため、単位重量あたりに含まれる Mg の量は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と LDH

で異なる。本研究では $\text{Mg}/\text{Al}=3$ の LDH を使用しており、焼成後 LDH の化学式が $\text{Mg}_3\text{AlO}_{9/2}$ とすると LDH に含まれる単位重量あたりの Mg の量は MgO と比較して 70.4 %となる。この結果を考慮して LDH の単位表面積あたりの活性を求めると 0.0361 となり、触媒種による差が小さくなる。300°C においても $\text{AlO}(\text{OH})$ が析出し、また単位重量あたりに含まれる Mg の量が異なるにも関わらず $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と同程度になった原因は、層構造に由来する LDH の活性が大きいためと推察される。

アルドール縮合に対する LDH の活性の温度依存性について検討を行ったところ、擬 1 次速度定数が 350°C で極小値を示した。その原因は LDH の温度による構造変化に大きく依存していると考えられ、層構造を保った LDH 及び MgAl_2O_4 は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりも高活性である可能性が示唆された。

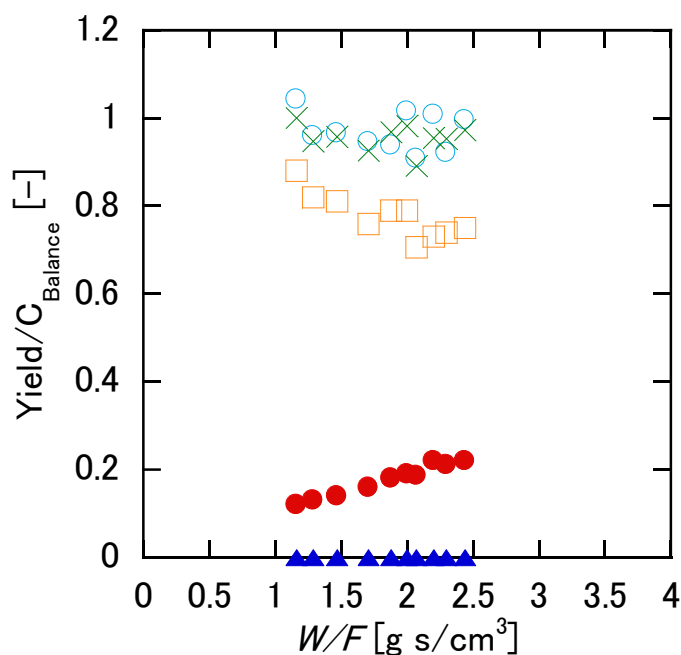


図 4.25 250°C, 25 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率,
●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

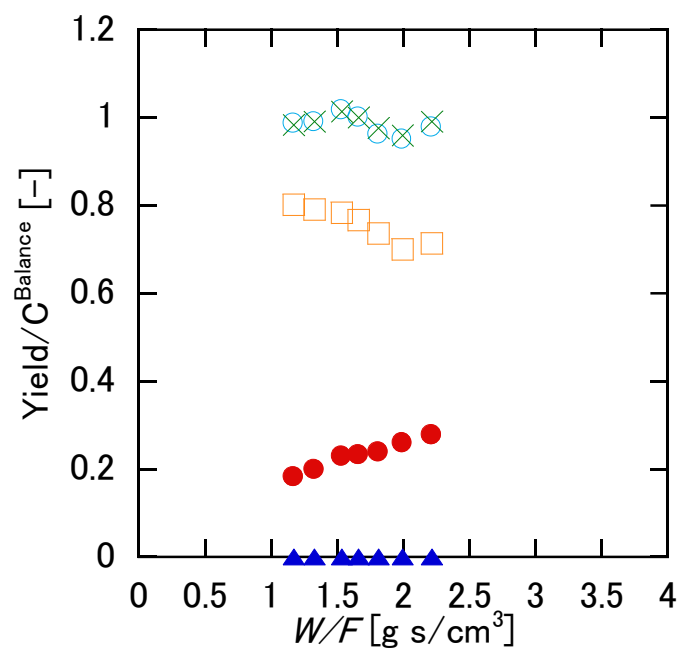


図 4.26 300°C, 25 MPa における実験結果

(○: アセトン収率, □: ベンズアルデヒド収率, ▲: 安息香酸収率, ●: ベンザルアセトン収率, ×: カーボンバランス)

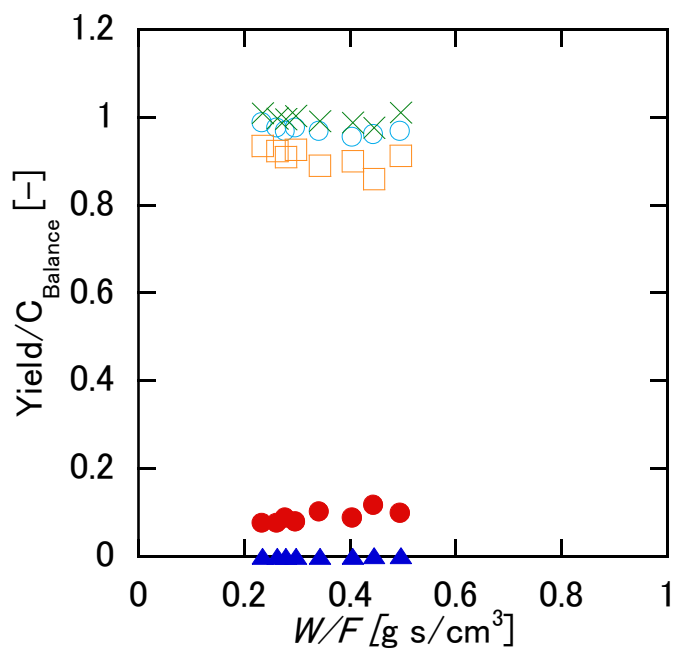


図 4.27 400°C, 25 MPa における実験結果

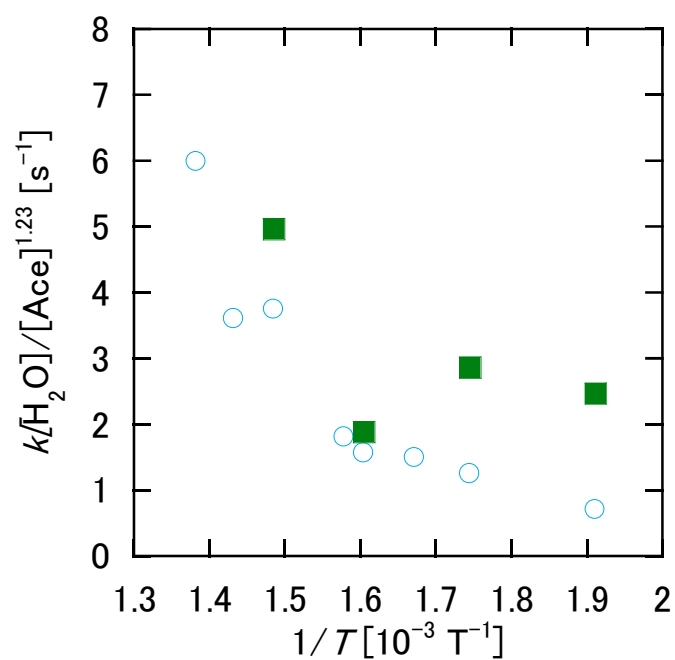


図 4.28 擬 1 次速度定数の触媒種による比較(■: LDH, ○: Mg(OH)₂)

表 4.6 触媒種の単位表面積あたり擬 1 次速度定数

	T [°C]	250	300	350	400
LDH	S_{BET} [m ² /g]	86.8	86.8	74.2	15.8
	$k[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ace}]^{1.23}$ [s ⁻¹]	2.46	2.86	1.88	4.96
	表面積あたり [m ² g ⁻¹ s ⁻¹]	0.0284	0.0330	0.0254	0.314
Mg(OH) ₂	S_{BET} [m ² /g]	35.9	35.9	35.9	35.9
	$k[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ace}]^{1.23}$ [s ⁻¹]	0.698	1.24	1.55	3.74
	表面積あたり [m ² g ⁻¹ s ⁻¹]	0.0195	0.0347	0.0433	0.104

第 5 章 結言

5.1 結果のまとめ

本研究は高温高压水中における固体触媒を用いた 2 分子間 C-C 結合生成反応に対する水の物性効果の検討及び、高温高压水中における触媒構造を利用した反応制御を目的に検討を行った。モデル反応としてアセトンとベンズアルデヒドからベンザルアセトンが生成するアルドール縮合を用い、水の物性効果の検討には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を、触媒構造を利用した反応制御には Mg-Al 複水酸化物(LDH)を固体触媒として用いた。以下に結果を述べる。

水の物性効果

- ・ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を触媒と用いた場合、短時間でベンザルアセトンが生成した。
- ・ 反応速度はベンズアルデヒドに 1 次で、アセトンに 1.23 次であり、求めた擬 1 次速度定数 $k[\text{A}]^{1.23}$ は臨界温度を超えると大きく増加した。表面反応機構は Eley-Rideal 機構である可能性が示唆された。
- ・ 350°C と 400°C においてアルドール縮合に寄与する塩基点の強度は大差なく、臨界温度以上でも反応に寄与する塩基点の種類が変化しないことが示唆された。
- ・ 擬 1 次速度定数 $k[\text{A}]^{1.23}$ は水濃度に -1.80 次となり、ER 機構から推察される水の反応阻害効果よりも大きかった。
- ・ 反応が高压で遅くなった原因は誘電率による反応基質及び遷移状態の溶媒和効果である可能性が示唆された。

触媒構造を利用した反応制御

- ・ 高温高压水中で LDH は温度によって構造変化することがわかり、またその傾向は気相中の温度依存性と異なっていることが示された。
- ・ 構造変化した LDH を触媒として用いた場合の活性は、始めの層構造が保たれてい

る温度域では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ より大きくなり、 MgAl_2O_4 に変化した 400°C においても $\text{Mg}(\text{OH})_2$ より大きかった。

・ 350°C において LDH のアルドール縮合に関与する塩基点の強度は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と同じであることがわかった。

・ 350°C で LDH は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{AlO}(\text{OH})$ に変化するが、 $\text{AlO}(\text{OH})$ はアルドール縮合に対し活性を示さないことがわかり、 350°C における LDH の活性は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ によると示唆された。

本研究による高温高压水中における固体触媒を用いた 2 分子間 C-C 結合生成反応の知見は水分子が反応に寄与する比較的単純な反応系で得られた既往の知見とは異なることが示された。既往の報告を用いると 2 分子反応において水濃度は-2 次で反応速度を抑制すると考えられるが、本結果によってそれよりも小さい-1 次で影響することが示唆され、これは既往の報告よりも早く反応が進行することを意味する重要な結果である。また水が反応に寄与する場合イオン積が影響し、水が関与しない反応ではイオン積ではなく誘電率が重要であることが示唆され、高温高压水中で行う反応が進行するか否かを考慮する際に、行う反応経路と基質によって考慮すべき水物性が異なることを意味しており、本結果は今後研究を行う際の反応選択をする指針となる結果である。LDH については高温高压水中で構造が変化してしまうことから反応制御に関する検討を行うことができなかったが、高温高压水中では気相中と異なる構造変化を起こしたことから、水物性を制御することで触媒構造も制御できることを示唆していると考えられ、今後の反応制御を目指した触媒を選択する際の指針となる結果となった。

5.2 今後の展望

本研究では固体塩基触媒を用いて C-C 結合生成反応を検討した。今回用いた既往の報告は全て固体酸触媒 TiO_2 に関する知見[40,42]である。したがって本研究が持つ特異性、即ち ER 機構や誘電率の影響などは固体塩基触媒の性質を反映した結果かアルドール縮合の性質を反映した結果どちらなのかは明らかになっていない。したがって今後固体酸触媒 TiO_2 を用いて同じ検討をし、また固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いて水分子が反応に関与する単純な反応機構で水の物性効果を検討する必要があると考えら

れる。

また本結果を多面的な視点で見ると多くの興味深い知見を残していると考えている。有機合成という視点では今回用いた一般的な固体塩基触媒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ でさえ非常に短時間でアルドール縮合を促進したことから、塩基触媒によって促進される他の反応も高温高压水中ですばやく進行する可能性がある。例えば本研究で用いたケトンを用いた Robinson 環形成反応や Michael 付加などが挙げられる。また高温高压水中の流通式有機合成は未だ検討例がなく、新規的かつ面白い分野であると考えており、本研究の生成物だったベンザルアセトンと 4-ヒドロキシクマリンと付加反応することで抗凝固剤であるワーファリンが合成できる。また抗マラリア薬と類似構造を持つキノリンはアニリンとアクロレインから生成し、アクロレインは高温高压水中においてグリセリンの脱水生成物であり、高温高压水中の多段階合成反応の 1 つの展開例として挙げられる。さらには固体塩基触媒として MgAl_2O_4 は高活性を示す可能性があり、高温高压水中での活性の検討をすべき触媒であるといえる。

以上のように高温高压水中における有機合成は基礎的知見の獲得だけでなく、出口を見据えた応用的な検討が必要な非常に面白い分野と考えられ、今後さらなる検討を期待している。

参考文献

- [1] http://www.jatahq.org/about_tb/ (公益財団法人結核予防会).
- [2] P. Poechaer et al., *Org. Process Res. Dev.*, **16**(2012)1586-1590.
- [3] T. Tsubogo et al., *Nature*, **520**(2015)329-332.
- [4] <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/jp/posting/index.html>
(2016/1/7 アクセス)
- [5] 下ヶ橋 雅樹, 迫田 章義, *生産研究*, **55**(2003)97-104.
- [6] Y. Matsumura et al., *Combust. Sci. Tech.*, **178**(2014)509-536.
- [7] 千原 秀昭ら訳, *アトキンス物理化学(上) 第8版*, 東京化学同人, 2010
- [8] 化学工学会超臨界流体部門編, *超臨界流体入門*, 丸善, 2008
- [9] 日本化学会, *化学便覧 基礎編 改訂5版*, 丸善, 2004
- [10] Shane A. Nolen et al., *Green Chem.*, **5**(2003)663-669.
- [11] <http://www.esc.u-tokyo.ac.jp/kashiwa/> (2016/1/7 アクセス)
- [12] A. Yoko et al., *J. Nanopart. Res.*, **16**(2014)2330.
- [13] 野依 良治ら訳, *ウォーレン有機化学 上 第5版*, 東京化学同人, 2010
- [14] C. M. Comisar et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(2008)577-584.
- [15] A. Saito et al., *Green Chem.*, **11**(2009)753-755.
- [16] S. E. Hunter and P. E. Savage, *Ind. Eng. Che. Res.*, **42**(2003)290-294.
- [17] Y. Ikushima et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(2000)1908-1918.
- [18] Y. Ikushima et al., *Chem. Eng. Sci.*, **58**(2003)935-941.
- [19] 生島 豊, *触媒*, **47**(2005)600-605.
- [20] J. An et al., *J. Org. Chem.*, **62**(1997)2505-2511.
- [21] J. D. Taylor et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(2001)67-74.
- [22] S. A. Nolen et al., *Green Chem.*, **5**(2003)663-669.
- [23] C. M. Comisar and P. E. Savage, *Green Chem.*, **6**(2004)227-231.
- [24] T. Sawada et al., *Green Chem.*, **11**(2009)1675-1680.
- [25] Y. Ikushima et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**(2001)210-213.
- [26] K. Chandler et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(1997)5157-5179.
- [27] Y. Ikushima et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**(1999)2910-2914.
- [28] Y. Ikushima et al., *J. Chem. Phys.*, **108**(1998)5855-5860.

- [29] T. Ikeshoji, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **54**(2011)159-167.
- [30] 近藤 保編, 大学院講義物理化学, 東京化学同人, 1997
- [31] G. González and D. Montané, *AIChE. J.*, **51**(2005)971-981.
- [32] R. Narayan and M. J. Antal, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(1990)1927-1931.
- [33] 藤井 達也, 東京大学博士論文, 2013.
- [34] 松本 澄, 超高压有機合成, ナカニシヤ出版, 1999
- [35] A. Drljaca *et al.*, *Chem. Rev.*, **98**(1998)2167-2289.
- [36] P. E. Savage, *Chem. Rev.*, **99**(1999)603-622.
- [37] J. S. Brown *et al.*, *Chem. Commun.*, **14**(2000)1295-1296.
- [38] K. Arai *et al.*, *AIChE J.*, **50**(2004)665-672.
- [39] T. Sato *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(2002)3064-3070.
- [40] K. Tomita and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(2004)2345-2348.
- [41] K. Tomita and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(2002)3341-3344.
- [42] M. Akizuki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **56**(2011)14-20.
- [43] P.Q. Yuan *et al.*, *Catal. Commun.*, **12**(2011)753-756.
- [44] M. Akizuki and Y. Oshima, *Ind. Eng. Sci. Res.*, **51**(2012)12253-12257.
- [45] M. Akizuki and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, **84**(2013)36-42.
- [46] M. Watanabe *et al.*, *Appl. Catal. A*, **245**(2003)333-341.
- [47] M. Akizuki and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(2015)3611-3617.
- [48] M. Watanabe *et al.*, *Energy Conv. Manage.*, **47**(2006)3344-3350.
- [49] 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.
- [50] 化学工学会編, 改訂六版 化学工学便覧, 丸善, 2001.
- [51] J. I. D. Cosimo *et al.*, *J. Catal.*, **178**(1998)499-510.
- [52] L. Faba *et al.*, *Appl. Catal. B*, **113-114**(2012)201-211.
- [53] D. Tichit *et al.*, *Catal. Today*, **75**(2002)197-202.
- [54] S. Abelló *et al.*, *Appl. Catal. A*, **325**(2007)121-129.
- [55] J. C. A. A. Roelofs *et al.*, *J. Catal.*, **203**(2001)184-191.
- [56] P. Kuśtrowski *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **78**(2005)11-22.
- [57] S. Ordóñez *et al.*, *Catal. Today*, **167**(2011)71-76.
- [58] A. Guida *et al.*, *Appl. Catal. A*, **164**(1997)251-264.
- [59] D. Tichit *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, **13**(1998)401-415.

- [60] K. K. Rao *et al.*, *J. Catal.*, **173**(1998)115-121.
- [61] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**(2011)1272-1276.
- [62] J. P. Ramírez *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **13**(2007)870-878.
- [63] W. Yang *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **57**(2002)2945-2953.
- [64] E. Kanazaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**(1998)371-374.
- [65] A. Aguilera *et al.*, *Can. J. Chem.*, **65**(1987)1165-1171.
- [66] V. K. Díez *et al.*, *J. Catal.*, **240**(2006)235-244.
- [67] L. Faba *et al.*, *Appl. Catal. B*, **142-143**(2013)387-395.
- [68] T. Sato *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **97**(2015)211-216.
- [69] M. Leon *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(2010)3663-3671.
- [70] <http://www.an.shimadzu.co.jp/hplc/support/lib/lctalk/38/38lab.htm>
(2015/12/14 アクセス)
- [71] W. Wagner and A. Pruss., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**(2002)387-535.
- [72] A. V. Bandura and S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**(2006)15-.
- [73] E. P. Barrett *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**(1951)373-380.
- [74] 橋本健治, 反応工学, 培風館 1993.
- [75] 化学工学会, 化学工学便覧 第7版, 丸善, 2011.
- [76] N. Wakao and T. Funazkri, *Chem. Eng. Sci.*, **33**(1978)1375-1384.
- [77] N. Wakao and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**(1962)825-834.
- [78] C. R. Wilke and P. Chang, *AIChE J.*, **1**(1955)264-270.
- [79] 三友俊一, 手代木琢磨, 化学教育, **27**(1979)257-260.
- [80] W. J. Lamb *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981)6875-6880.
- [81] 日本化学会, 化学便覧 第5版, 丸善, 2004.
- [82] X. L. Jian Zhou *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **172**(2000)279-291.
- [83] A. Guida *et al.*, *Appl. Catal. A*, **164**(1997)251-264.
- [84] S. Ordonez *et al.*, *Catal. Today*, **167**(2011)71-76.
- [85] S. Cannizzaro, *Ann.*, **88**(1853)129-130.
- [86] 秋月 信, 東京大学博士論文, 2013.
- [87] J. D. Gettler and L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**(1943)1824-1829.
- [88] 清山哲郎, 金属酸化物とその触媒作用, 講談社, 1978.
- [89] I. Sadaba *et al.*, *Catal. Today*, **176**(2011)77-83.

- [90] A. Corma *et al.*, *J. Catal.*, **134**(1992)58-65.
- [91] K. Higuchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**(1993)2016-2032.
- [92] T. Hibino and A. Tsunashima, *Chem. Mater.*, **10**(1998)4055-4061.
- [93] J. E. Rekoske and M. A. Barteau, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(2011)41-51.

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 2014 年 4 月から 2016 年 2 月までの 2 年間に渡り行った研究成果をまとめたものです。本研究を行うにあたり、非常に多くの方々にお世話になりました。

指導教員の大島義人教授には、大学 4 年生の工学部化学システム工学科における卒業研究からお世話になりました。自身の興味の向くまま自由に研究させていただきました。先生からは高温高压水の面白さだけでなく、お酒の割り方から研究に対する心構えまで親身になってご指導いただき、大変勉強になった 3 年間を過ごさせていただきました。厚く御礼申し上げます。大友順一郎先生にも学部 4 年生から大変お世話になり、大学院では合同ゼミの度に異なる研究分野からの鋭い指摘をいただき研究を進める際の大変貴重な助言となりました。環境安全研究センターの布浦鉄兵先生は副査としての的確な指摘をしていただくだけでなく、GC-MS や ICP-MS をお借りする際には非常に丁寧なご指導をいただきました。東京大学物性研究所の矢島先生には XRD の使用方法をご指導いただきました。大島研究室の秋月信助教には研究テーマの相談から実験器具の使用法まで大変丁寧に親身になってご指導いただきました。藤井(旧姓 林)瑠美子先生には速度論に関する研究内容だけでなく就職活動の際には御助力いただきました。大友研究室の高坂文彦特任助教には実験装置の使い方など様々なことを教えていただきました。また産業技術総合研究所の藤井達也さんには研究に関して多くの助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

大島・大友研究室のスタッフや先輩・後輩にも大変お世話になりました。根津友紀子さんには日々生活において、研究に息詰まった際の悩みや愚痴に的確なアドバイスをいただきました。秘書の長尾玲圭さん、荻田佳代さん、阿南貴子さん、小川杏奈さんには研究室生活のあらゆる面でサポートしていただきました。主原愛さんや伊藤通子さんにはゼミを通じて研究に対する姿勢を学ばせていただきました。厚く御礼申し上げます。また大島・大友研究室の同期にも大変お世話になりました。特に学部の頃から鍋島君には大変お世話になり、他にも同期が 8 人もいたことで研究室を楽しむことができました。留学生の Jolynne Lee さんや Daniyar Nauryzbayev さんからは海外の視点や思考を教えていただき、とても楽しい学生生活を送ることができました。心から感謝しています。

また最後にはなりましたが、これまでの長い学生生活を温かく見守ってくれた両親

に感謝したいと思います。

本修士論文はここに書ききれないほど多くの方々の支援によって完成させることができました。ありがとうございました。

2016 年 1 月 29 日

(2016 年 2 月 12 日改訂)

中井 佑輔