

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 27 年度  
修士論文

高温高压水中におけるアミド加水分解反応に対する  
均一反応および表面反応の寄与の検討

2016 年 2 月 25 日提出  
指導教員 大島 義人 教授

藤岡奈々恵

## 目次

1	緒言	1
1.1	背景	1
1.1.1	医薬品の水環境への影響[1]	1
1.1.2	医薬品開発工程での製薬系廃液処理	1
1.2	高温高压水	2
1.2.1	高温高压水の物性	2
1.2.2	高温高压水の利用	3
1.3	反応器の表面効果	4
1.4	高温高压水中のカルボン酸誘導体の加水分解反応	5
1.4.1	エステルの加水分解反応	5
1.4.2	アミドの加水分解反応	5
1.5	Hammett 則	5
1.6	研究の目的	6
2	実験方法	11
2.1	反応装置	11
2.1.1	固定床流通式反応装置 (A)	11
2.1.2	固定床流通式反応装置(B)	13
2.1.3	固定床流通式反応装置(C)	14
2.1.4	使用反応管	16
2.2	試薬	16
2.3	分析手法	17
2.3.1	紫外光検出器付・高速液体クロマトグラフ (HPLC-UV)	17
2.3.2	イオンクロマトグラフ (IC)	18
2.3.3	紫外可視分光光度計	19
2.3.4	プラズマ発光分光分析装置 (ICP-MS)	19
2.4	用語の定義	20
3	反応器表面による不均一反応	26
3.1	緒言	26

3.2	ベンズアミドの加水分解反応	26
3.2.1	S/V 比依存性	26
3.2.2	圧力と S/V 比依存性	28
3.2.3	温度依存性	30
3.2.4	エラーバーについて	31
4	3,5-ジヒドロキシベンズアミドの加水分解反応	60
4.1.1	S/V 比依存性	60
4.1.2	圧力と S/V 比依存性	61
4.1.3	二次反応の可能性	62
5	置換基効果と Hammett 則	83
5.1	緒言	83
5.2	置換基効果	84
5.2.1	圧力依存性	84
5.2.2	S/V 比依存性	84
5.3	Hammett 則	85
5.3.1	Hammett 則と S/V 比依存性	86
5.3.2	Hammett 則と圧力依存性	86
6	高温高圧水中での反応器表面の安定性	96
6.1	緒言	96
6.2	反応器の安定性に関する検証	96
6.3	反応管のコンディショニング	97
6.3.1	反応の S/V 比依存性	97
6.3.2	反応管コンディショニング	99
6.3.3	S/V 比依存性と反応速度の変化	99
6.4	データの再現性	101
6.5	まとめ	101
7	結言	125
	参考文献	127
	謝辞	131

# 1 緒言

## 1.1 背景

### 1.1.1 医薬品の水環境への影響

近年、医薬品や化粧品などの日用品由来の化学物質による水環境汚染が明らかになってきた[1]。医薬品類は人や動物の健康維持・病気治療のために必須であり、常に広範囲で使用されている。使用後は、し尿を含む家庭排水として主に下水道に排出されるが、この処理で十分に除去されない場合は、環境中に排出されることになる。そのため、処理水中に未処理の医薬品成分が残留し、水環境中に放出されている。実際、河川などの水環境中から数  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  オーダーの残留医薬品成分が検出されている[2]。特に医薬品に関しては、薬理活性を有し、低濃度で特異的に作用するため、水生生物への影響、または生物濃縮された魚介類摂取により生体への暴露影響が懸念されている。

医薬品成分は難分解性であるため、現在の下水処理で主に採用されている活性汚泥法では、十分に除去されないという報告[2]がある。その対策として、オゾン処理やAOP(促進酸化)法等が検討され始めているが、医薬品成分は化学的構造が多種多様であり、また下水や排水中には夾雑物質が含まれているため、物質によっては分解しづらい可能性がある。

### 1.1.2 医薬品開発工程での製薬系廃液処理

また、医薬品の開発工程において、人体や環境に対して未知の薬理活性を有する化合物を含む廃液が発生する。この廃液の処理は一般的に業者に外部委託されるが、開発中の医薬品の性質上、化学構造は処理業者に十分に開示されず、また薬理活性が明らかにされていないことから、環境安全上のリスクを抱えている。

そのため、製薬系廃液処理は、廃棄物の運搬に伴う有害物質の漏洩リスクや、受け渡し時の伝達ミスが発生リスクが増大する等の観点から、その場処理が望ましい。特に、大学

や企業研究所、製造業等によって排出される一部の有害廃液の場合にはプライバシー情報の漏洩といった観点からも、その場処理が望ましいと考えられる。

一部、企業内でも廃液処理を行っており、原則として焼却処理、含水率が高いものは排水処理を行っている。主な、排水処理施設は活性汚泥法が採用されている。しかし、活性汚泥法は生物学的酸素要求量 (BOD: Biochemical oxygen demand) を低下させることを主目的としているため、医薬品の除去には十分に対応できていない可能性がある。

また、製薬系廃液のその場処理を行う場合、超臨界水酸化反応による完全酸化分解はもちろん有効とされる一方、薬理活性や化学構造といったリスク低減においては必ずしも完全分解は必要なく、加水分解や熱分解のような温和な条件の高温高压水中の反応を利用することにより、医薬品を単純な既知の化学構造に変換できれば、リスク低減に有効な場合が多く存在する。

## 1.2 高温高压水

### 1.2.1 高温高压水の物性

物質は、温度および圧力の条件によって、分子間力 (凝集力) と熱運動 (拡散力) のバランスが変化することにより、固体、液体、気体の三つの状態をとる。各々の状態は相と呼ばれ、熱力学的には各相の Gibbs 自由エネルギーの大ききさで決まる。この相を、横軸に温度、縦軸に圧力をとり示した図が状態図である。水の場合の状態図を **Figure 1-1** に示す。

各々の相の間には境界が存在し、そこで相が転移する。たとえば、常圧である 0.1 MPa での水に着目すると、低温では固体 (氷)、0°C で液体 (水) に相転移し、さらに温度を上げると 100°C で気体 (水蒸気) に相転移する。この境界を示す線を平衡線と呼ぶが、そのうちの一つである気液平衡線は高温・高圧側に終点が存在する。この点を臨界点 (critical point) と呼び、このときの温度を臨界温度 ( $T_c$ )、圧力を臨界圧力 ( $P_c$ ) という。水の場合は、 $T_c$  が 374°C、 $P_c$  は 22.1 MPa である。この臨界点より、高温、高圧の領域においては、気体と液体の区別が存在しない。この状態のことを超臨界状態という。また、超臨界状態より

温度や圧力がやや低い状態を、亜臨界状態という。本研究において高温高压水とは、この超臨界状態、亜臨界状態の水と定義する。

高温高压水の特徴として、温度と圧力によって、物性が大幅に変化することが挙げられる。気体、液体、超臨界流体の主な物性値を **Table 1-1**[3]に示す。気体と液体の物性値は大幅に異なり、超臨界流体は気体と液体の中間に位置し、その間を補完しているということがわかる。高温高压水を利用する上で重要となる物性として、密度[4]、イオン積[5]が挙げられる。25 MPaにおける水物性の温度依存性を **Figure 1-2** に示す。水密度は温度の増加とともに減少し、臨界温度付近で急激に減少する。その値は臨界温度以上でも、**Table 1-1** に示すように、気体と比較して2桁程度大きい。このことより、温度が増加するにつれて密度の高い流体から、比較的低い流体に連続的に変化することがわかる。また、イオン積は温度とともに増加して、200 ~ 300 °C 付近で極大となる。臨界温度以上になると、イオン積は水密度と同じように急激に減少する。

また、水物性は圧力依存性もある。**Figure 1-3** に 400 °C における水物性の圧力依存性を示す。この圧力域では、水密度およびイオン積はともに 20 ~ 30 MPa の間に急激な増加がみられる。一方で、30 MPa を超えてからの水密度は変化が緩やかである。イオン積に関しても、30 MPa 以上は2桁程度の変化であった。

このように、水は温度・圧力によって物性が大幅に変化し、その変化は亜臨界状態、超臨界状態において顕著である。

### 1.2.2 高温高压水の利用

温度と圧力の調節によって、水密度やイオン積を制御することができる。このような物性の変化により、亜臨界・超臨界水自体が酸塩基触媒効果を示す例が報告されており、その理由として、亜臨界域の高イオン積による酸塩基濃度の増加や、超臨界域において水素結合が特異的に解離することによる酸塩基触媒効果[6]、また水分子が遷移状態に関与することによる反応促進効果[7]などが報告されている。これまでに、これらの特徴を利用した廃液処理[8]や、ポリマーのモノマー化[9], [10]、有機合成[6][11]等の数多くの研究報告がなされている。

### 1.3 反応器の表面効果

超臨界水を利用したプロセスには反応器に Ni 基合金や、Fe 基合金が使われている。特に、SUS316 と呼ばれる Fe 基合金が一般的に使用されている。これらの合金は主に腐食防止に優れた合金である。たとえば、SUS316 のようなオーステナイト (面心立方結晶構造) 系ステンレスと呼ばれる金属の構成成分には Table 2-1 に示すように、Cr や Ni の含有量が多く、耐食性、耐熱性に優れている。特に Cr は超臨界水酸化条件で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (クロミア) の酸化皮膜 (不動態皮膜) を形成し、高耐食性を持つことが一般的に知られている[12]。そのため、超臨界水を使った実験にはこのような合金を選ぶことが多い。また、このような合金に含有している金属には触媒作用があり、反応速度に影響を及ぼしているという報告がある。これは表面効果と呼ばれている。たとえば、アンモニアの超臨界水酸化反応[13]では、S/V 比 (Surface / Volume ratio: 表面積と体積の比) によって、アンモニアの反応率が変化するという報告がされている。また、本研究室でもアンモニア[14]については同様な傾向を示し、酢酸の超臨界水酸化反応[15]でも、S/V 比によって酢酸の反応率に変化が生じたと報告している。また、合金の材質によっても触媒作用の影響の大きさは異なり、既往の報告では、Hasteroy C-276 のような Ni 基合金は SUS316 製の合金よりも反応に及ぼす影響が比較的小さいとも言われている[14], [15]。また、同じ Ni 基合金である Inconel 625 は、コンディショニングを行うことにより表面に NiO を形成し、メタノール改質でのメタノール反応率が上昇したという報告[16]がある。SUS316 製の合金についても、同じように表面の金属が触媒作用を持ち、反応に影響を及ぼしていると言われている[7]。また、亜臨界域では表面効果を持たない[17], [18]等、条件によって様々である。

現在、高温高圧水条件下の加水分解反応では、壁触媒効果があるというまだ報告例がない。しかし、同じ高温高圧水条件下であるため、壁触媒効果自体が超臨界水酸化反応のみにあるとは考えにくい。加水分解反応でも S/V 比が反応速度や反応機構に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

## 1.4 高温高圧水中のカルボン酸誘導体の加水分解反応

カルボン酸誘導体とは、カルボン酸の-OH が別の置換基に変わった物質であり、エステルやアミド等を指す。

### 1.4.1 エステルの加水分解反応

高温高圧水においてエステルの加水分解反応は数多く研究されている[7], [19]-[23][24]。例として、反応初期に OH<sup>-</sup>触媒作用によって進行[7], [21]、エステルは反応すると酸を作り出し自触媒反応として進行[7], [19], [21]、また水分子の求核反応によっても進行[20], [22] することがわかっている。

### 1.4.2 アミドの加水分解反応

高温高圧水におけるアミドの加水分解反応については報告例[18], [25]-[33] が少なく、一般的にエステルより高温にする必要があり、また酸[34]や塩基触媒が必要であるとされているが、一方で高温高圧水では無触媒でも反応が進むという報告[18]もなされている。このように、アミドの加水分解反応に関する速度論的検討は十分に行われておらず、均一反応と表面反応が反応にどのように寄与し、またそれぞれどのような機構で進行するかについては未解明な点が多い。

## 1.5 Hammett 則

Hammett 則[35], [36]とは L. P Hammett が 1934 年に提唱した有機化学反応論の定量的経験則のことである。ベンゼン誘導体の反応や平衡におけるメタおよびパラ位の置換基の効果に関する (1.1) 式の経験則がある。

$$\log(k^X/k^H) = \rho\sigma \quad (1.1)$$



ここで、 $k_0$  および  $k$  はある反応における無置換体および置換体の速度 (平衡) 定数である。 $\sigma$  は置換基定数、 $\rho$  は反応定数とよぶ。置換基定数  $\sigma$  は、置換安息香酸の水中 (25 °C) における酸解離定数 ( $K_a^0$ ) を基準にして定義された。

$$\sigma = \log(K_a^X/K_a^0) = pK_a^0 - pK_a^X \quad (1.2)$$

正の値は電子求引性であり、負の値は電子供与性であることを示している。また、 $\rho$  は反応の性質に依存するパラメーターである。 $\rho > 0$  のとき電子求引基により反応が加速しており、遷移状態で負電荷を帯びる反応である。逆に  $\rho < 0$  のときは電子供与基により反応が加速し、遷移状態で正電荷を帯びる反応であるという意味である。

このように、メタおよびパラ置換ベンゼン誘導体の反応性が (1.1) 式の直線関係を示す経験則を Hammett 側という。

ここで、Hammett 則は一般的に均一反応で用いられる手法であるが、不均一反応 (表面反応) についても適用例[32], [37]が報告されているため、本研究のような表面反応と均一反応が混在する反応系について適用した。

## 1.6 研究の目的

本研究では、均一反応と表面反応が高温高圧水中のアミド加水分解反応の速度に与える影響を明らかにし、それぞれの反応機構について考察することを目的とした。検討した反応を **Figure 1-4, 1-5** に示す。まず、ベンズアミド加水分解における均一反応と表面反応の圧力依存性について着目し、反応速度を S/V 比 (Surface / Volume ratio: 表面積と体積の比) との関係で整理した。そして、それらの関係が反応圧力によってどのように変化するかについて検討を行った。さらに反応機構を詳細に解明するため、基質の違うアミド (3,5-ジヒドロキシベンズアミド) を用いた速度論的検討を行い、Hammett 則による解析を通じた議論を行った。

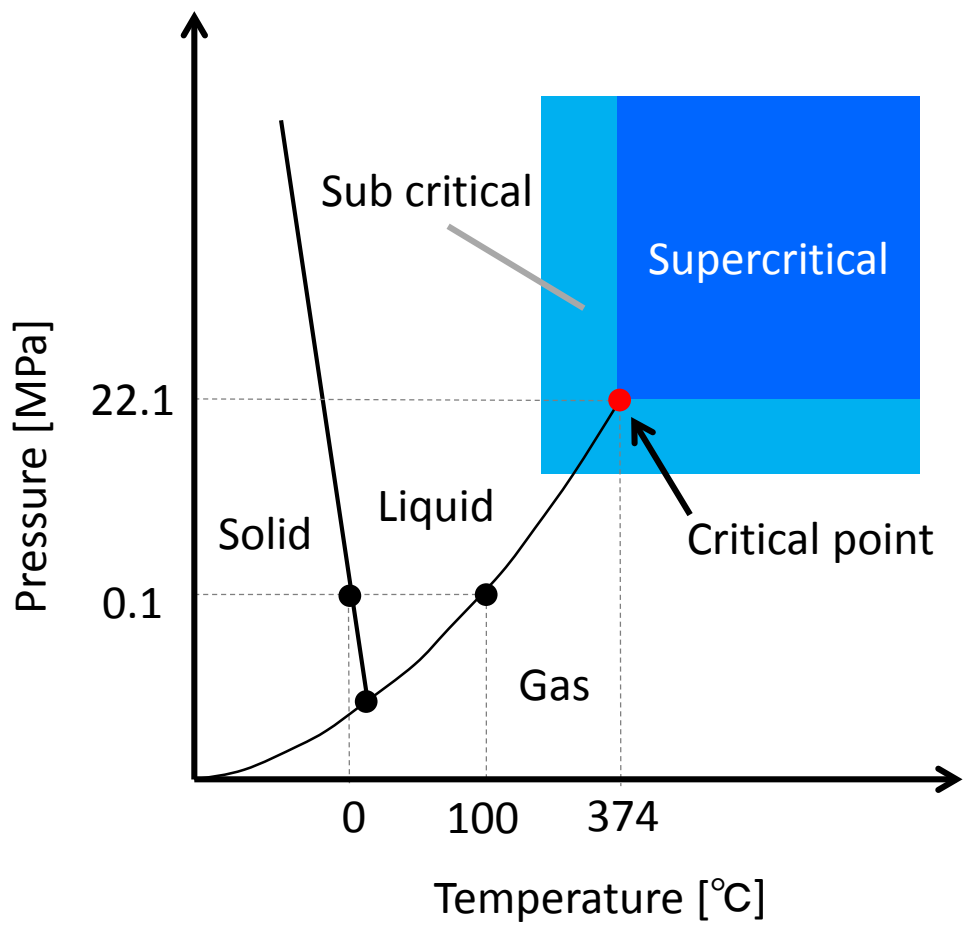


Figure 1-1 水の相図

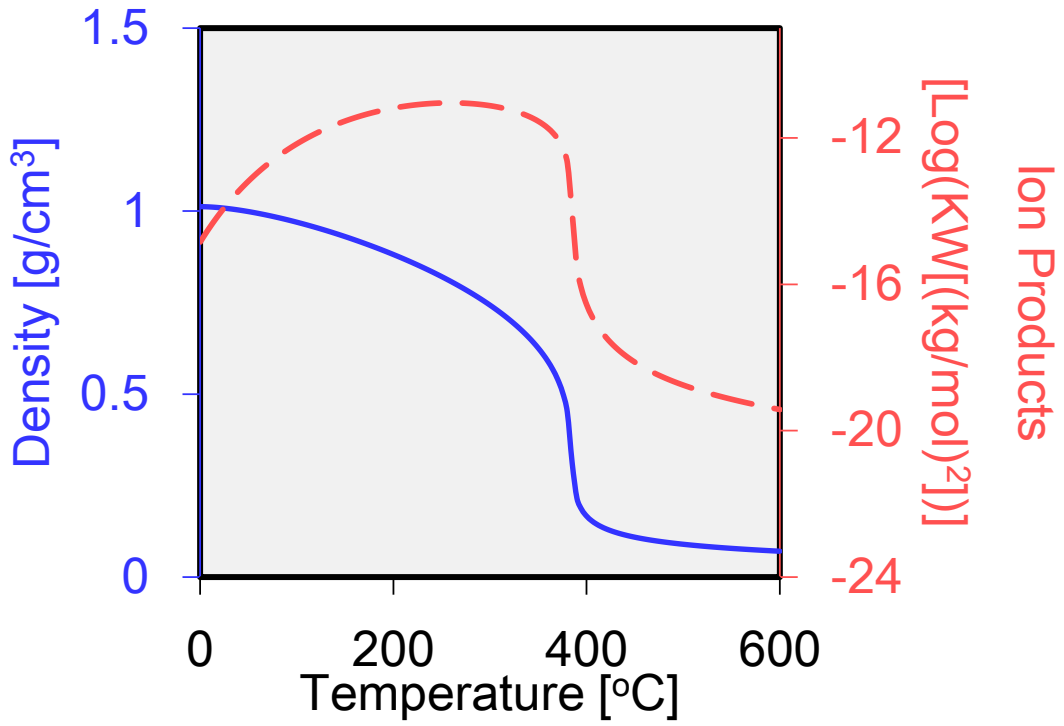


Figure 1-2 25 MPa における水物性の温度依存性

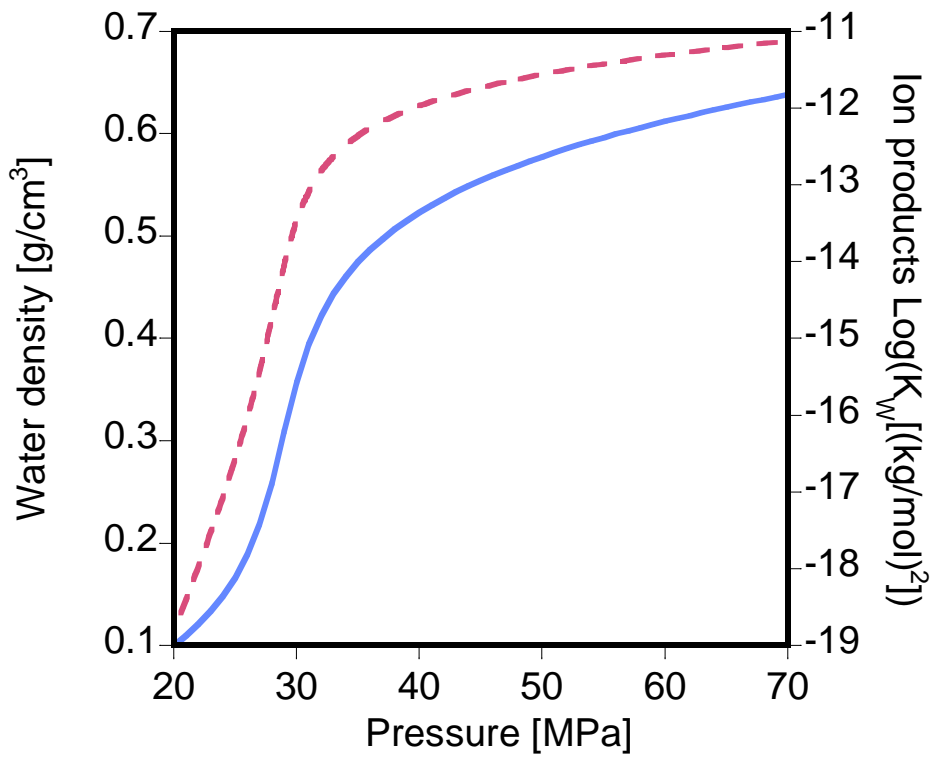


Figure 1-3 400 °C における水物性の圧力依存性

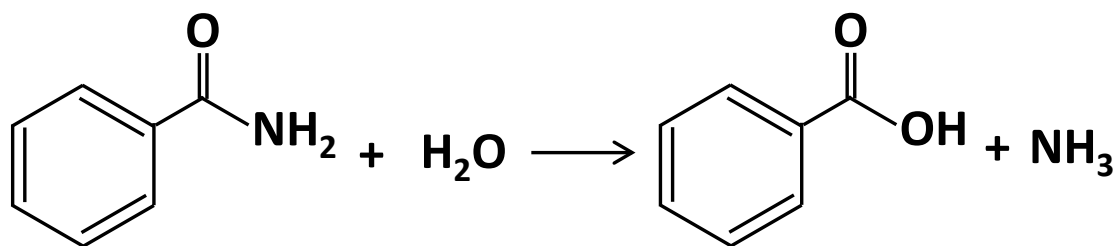


Figure 1-4 ベンズアミドの加水分解反応

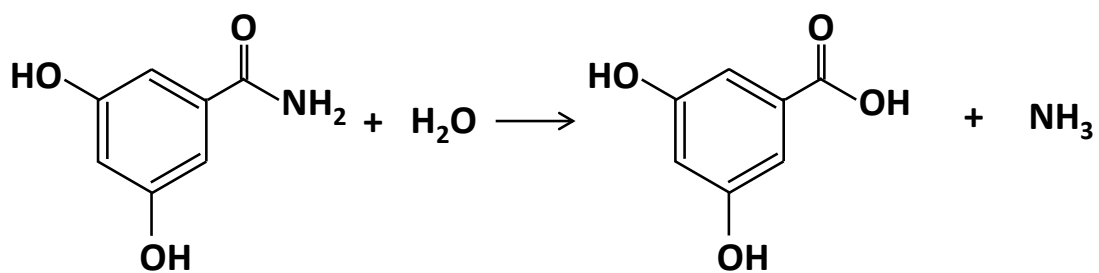


Figure 1-5 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの加水分解反応

Table 1-1 気体、液体、超臨界流体の各物性値[3]

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

## 2 実験方法

本章では、実験に用いた反応装置、試薬、実験の手順、分析手法及び用語の定義について記述する。

### 2.1 反応装置

実験は、三種類の固定床流通式反応装置を用いた。本節では、各反応装置の詳細と実験装置について記述する。

#### 2.1.1 固定床流通式反応装置 (A)

アミドの加水分解反応の検討について用いた装置について、概略図を **Figure 2-1** に示す。反応装置は、送液部、予熱・予冷部、混合部、反応部、冷却部、圧力制御部、溶液回収部で構成されている。配管は 65MPa の実験に耐えられるように、厚みが大きい内径 0.5 mm の SUS316 製チューブ (外径 1/16 inch) を用いた。接続は、SUS316 製の継手 (Swagelok 製) で行った。

##### ・送液部

蒸留水と反応基質をそれぞれ別のラインから送液した。

蒸留水送液部と反応基質送液部はともに、溶存酸素が与える影響を極力少なくするため、どちらも窒素ガスによるバブリングと加圧 (0.02~0.03 MPa) が出来るように設計した。蒸留水と反応基質を送液する前に、窒素バブリングを 30 分間行い、窒素置換と加圧を継続したまま送液を行った。

送液にはプランジャー式送液ポンプ (PU-2080 Plus: 日本分光製) を用いた。

ポンプ流量は反応基質側 : 蒸留水側 = 1 : 9 の比率になるように送液した。

##### ・予熱・予冷部

蒸留水のラインは、二台の電気炉 (SH-OMT: 日陶科学製 及び ARF-50: アサヒ理化製作所製) にて予熱を行った。予熱部から混合部に至るラインは、温度低下を防止するた

めに棒状ヒーター (1M-2-200: 坂口電熱製) にて加熱し、イソウールで包み断熱した。また、予熱部直後と混合部直前に熱電対を設置し、流体温度を確認できるように設計してある。

反応基質のラインについては、蒸留水との混合前に熱変性することを防ぐため、冷却水によって外部冷却を行う予冷部を、混合部直前に設置した。

#### ・混合部

混合部には、1/16 inch の Low Dead Volume の T 字継手 (SS-1F0-3GC: Swagelok 製) を採用した。

混合部の流体温度は、熱電対にて確認し、この部分が所定の温度になるように、蒸留水の予熱温度を調節した。

#### ・反応部

SUS316 チューブ (外径 1/8 inch、肉厚 0.5 mm または 外径 1/16 inch、内径 1 mm または 外径 1/16 inch、内径 0.5 mm または 外径 1/16 inch、内径 0.25 mm) に混合後の流体を流通させることで反応を行った。

反応部の加熱には、ガスクロマトグラフ用のカラムオーブン (GC 353B: ジーエルサイエンス製) を用いた。

#### ・冷却部

反応部から流出した溶液は、冷却水による外部冷却で急速に常温にし、反応を停止させた。なお、急速な冷却を行うため、冷却水は溶液と並流方向に大過剰流通させた。

#### ・圧力制御部

冷却後のラインに自動式背圧弁 (SCF-Bpg: 日本分光製) を接続し、圧力制御部より上流を高圧に保つとともに、溶液を脱圧した。

#### ・溶液回収部

有毒な化合物が生成する可能性に備え、溶液回収部をドラフト内に設置し、スクリーン瓶に溶出液を回収した。

## 2.1.2 固定床流通式反応装置(B)

流通式反応装置 (A) と同様にアミドの加水分解反応の検討について用いた装置について、概略図を **Figure 2-2** に示す。(A) の装置は 400-450°C の条件では設計上、設定が出来ないため、この温度域で実験をする際は、本装置を用いた。反応装置は、送液部・予熱・予冷部、混合部、反応部、冷却部、圧力制御部、溶液回収部で構成されている。配管は、SUS316 チューブ (外径 1/16 inch、内径 0.5 mm または 0.8 mm)、及び Hastelloy C-276 チューブ (外径 1/16 inch、内径 0.5 mm) を用いた。接続は、SUS316 製の継手 (Swagelok 製) で行った。

### ・送液部

蒸留水と反応基質をそれぞれ別のラインから送液した。

蒸留水送液部と反応基質送液部はともに、溶存酸素が与える影響を極力少なくするため、どちらも窒素ガスによるバブリングと加圧が出来るように設計した。蒸留水と反応基質を送液する前に、窒素バブリングを 30 分間行い、窒素置換を継続したまま送液を行った。なお、送液時には窒素の圧力を 0.01~0.02 MPa とした。

送液にはプランジャー式送液ポンプ (PU-4180: 日本分光製) を用いた。

ポンプ流量は反応基質側 : 蒸留水側 = 1 : 9 の比率になるように送液した。

### ・予熱・予冷部

蒸留水のラインは、電気炉 (H-102: 坂口電熱製) にて予熱を行った。予熱部から混合部に至るラインは、温度低下を防止するために棒状ヒーター (シースサーモカップル: 坂口電熱製) にて加熱し、イソウールで包み断熱した。また、予熱部直後と混合部直前に熱電対を設置し、流体温度を確認できるように設計してある。

反応基質のラインについては、蒸留水との混合前に熱変性することを防ぐため、冷却水によって外部冷却を行う予冷部を、混合部直前に設置した。

### ・混合部

混合部には、1/16 inch の Low Dead Volume の T 字継手 (SS-1F0-3GC: Swagelok 製) を採用した。



混合部の流体温度は、熱電対にて確認し、この部分が所定の温度になるように、蒸留水の予熱温度を調節した。

- ・反応部

SUS316 チューブ (外径 1/8 inch、肉厚 0.5 mm または 外径 1/16 inch、内径 1 mm または 外径 1/16 inch、内径 0.5 mm または 外径 1/16 inch、内径 0.25 mm) に混合後の流体を流通させることで反応を行った。

反応部の加熱には、ガスクロマトグラフ用のカラムオーブン (GC-8A: 島津製作所製) を用いた。

- ・冷却部

反応部から流出した溶液は、冷却水による外部冷却で急速に常温にし、反応を停止させた。なお、急速な冷却を行うため、冷却水は溶液と並流方向に大過剰流通させた。

- ・圧力制御部

冷却後のラインに背圧弁 (26-1761-22-126: TESCO 製) を接続し、圧力制御部より上流を高圧に保つとともに、溶液を脱圧した。

- ・溶液回収部

有毒な化合物が生成する可能性に備え、溶液回収部をドラフト内に設置し、スクリーン瓶に溶出液を回収した。

### 2.1.3 固定床流通式反応装置(C)

流通式反応装置 (A)、(B) で実験を行う前に、前処理として使用する反応管の使用歴による劣化を最低限に抑えるため、反応管に酸化剤を流す (反応管のコンディショニング) 工程に利用した。

反応装置は、送液部、予熱部、反応部、冷却部、圧力制御部から構成されている。配管は、基本的に SUS316 チューブ (外径 1/16 inch ) を用いた。接続は SUS316 製の継手

(Swagelok 製) で行った。また、概略図を **Figure 2-3** に示す。

- ・酸化剤

反応管のコンディショニングに用いた酸化剤は、6 mM の過酸化水素水を使用した。

- ・送液部

過酸化水素の安定供給および溶液内の揮発防止のため、過酸化水素水は耐圧容器 (T-99248: TAIATSU SUS 製) に注入し、ヘリウムガスにて 0.4 MPa に加圧したまま送液を行った。送液には、プランジャー式送液ポンプ (PU-980: 日本分光製) を用いた。

- ・予熱部

過酸化水素水は、サンドバス(TK-3T: マツキ科学製) に浸漬した予熱部 (SUS316 チューブ、外径 1/16 inch) を流通させることで、あらかじめ 500°C に加熱した。予熱後の流体温度は、熱電対 (シース熱電対: 坂口電熱製) にてチェックし、500°C に達していることを確認した。また、サンドバス内の砂は酸化アルミニウム (アルミナ) の固体である。流動に必要な空気はコンプレッサー (0.2LP-7S: 日立産機製) から供給した。

- ・反応部

SUS316 チューブ (外径 1/8 inch、肉厚 0.5 mm または 外径 1/16 inch、内径 1 mm または 外径 1/16 inch、内径 0.5 mm または 外径 1/16 inch、内径 0.25 mm) に流体を流通させることで反応管焼きを行った。

- ・冷却部

反応部から流出した溶液は、冷却水による外部冷却で急速に常温にし、反応を停止させた。なお、急速な冷却を行うため、冷却水は溶液と並流方向に大過剰流通させた。

- ・圧力制御部

冷却後のラインに背圧弁 (BP-2080-M Plus: 日本分光製) を接続し、圧力制御部より上流を 25 MPa に保つとともに、溶液を脱圧した。また、冷却直後のラインに圧力計 (GC-16: 長野計器製) にてチェックし、圧力が 25 MPa に達していることを確認している。

## 2.1.4 使用反応管

上記の流通式反応装置の反応部で使用した反応管 (SUS316 チューブ) の化学成分 (JIS 規格) について **Table 2-1** に示す。実験で使用した反応管はすべて SUS316 (Swagelok 製) で構成されており、電解研磨済みである。また、使用した反応管のサイズを **Table 2-2** に示す。特に記載がない限り、反応管はコンディショニング済みのものを使用した。

## 2.2 試薬

本節では、実験および分析に使用した試薬の詳細を記述する。

### ・蒸留水

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

### ・酸化剤

過酸化水素水 和光純薬製、純度 30.0-35.0%

### ・反応基質

ベンズアミド 東京化成製、純度 > 98.0%

3,5-ジヒドロキシベンズアミド 東京化成製、純度 > 98.0%

カルバマゼピン 東京化成製、純度 > 97.0%

### ・標準物質

安息香酸 和光純薬製、純度 99.5%

3,5-ジヒドロキシ安息香酸 東京化成製、純度 > 98.0%

2,2-イミノスチルベン 和光純薬製

アンモニウムイオン標準液 和光純薬製

・ HPLC 用試薬

りん酸二水素カリウム	関東化学製、純度 99.5%
りん酸	関東化学製、純度 85.0%
りん酸水素二ナトリウム (無水)	和光純薬製、純度 99.0%
アセトニトリル	シグマアルドリッチ製、純度 99.9%
硝酸	和光純薬製、純度 70.0%

・ ICP-MS 用試薬

鉄標準液	関東化学製、化学分析用
ニッケル標準液	関東化学製、化学分析用
クロム標準液	関東化学製、化学分析用
モリブデン標準液	関東化学製、化学分析用
マンガン標準液	関東化学製、化学分析用

## 2.3 分析手法

本節では、反応基質や生成物の定性・定量分析や、実験後の反応管からの溶出金属分析に用いた装置・手法について、それぞれ記述する。

### 2.3.1 紫外光検出器付・高速液体クロマトグラフ (HPLC-UV)

アミドの加水分解の反応系で用いる反応基質や生成物の定性・定量のため HPLC を用いた。検出は、UV 検出器を用いた。定性・定量は保持時間及びピーク面積を標準物質と比較し行った。

・ 装置詳細

形式: Jasco 製

装置構成:	送液ポンプ	PU-980
	UV 検出器	UV-970
	カラムオーブン	CO-965

デガッサー	DG-2080-53
オートサンプラー	AS-950
システムコントローラー	LC-Net II/ADC
統合ソフトウェア	BORWIN version 1.21

・分析条件

カラム:	Finepak SIL C18S (Jasco 製)、内径 4.6 mm、長さ 150 mm 同じものを二本接続して使用
移動相及び流量:	酸性バッファー、0.9 mL/min 25 mM リン酸緩衝液 (pH7.0)、0.9 mL/min
オープン温度:	40 °C
UV 波長:	225 nm
サンプル注入量:	20 µL

### 2.3.2 イオンクロマトグラフ (IC)

アミドの加水分解の反応系で生成する  $\text{NH}_4^+$  の定量・定性のために用いた。検出は、電気伝導度検出器を用いた。定性・定量は保持時間及びピーク面積を標準物質と比較し行った。

・装置詳細

形式: Jasco 製

装置構成:	送液ポンプ	PU-980
	電気伝導度検出器	CD-5 (Shodex 製)、CDD-6A (島津製作所製)
	カラムオープン	CO-965
	デガッサー	DG-2080-53
	オートサンプラー	AS-950
	システムコントローラー	LC-Net II/ADC
統合ソフトウェア		BORWIN version 1.21

・分析条件

カラム: 以下のカラムを直列に接続。

IC Y-G (Shodex 製)、内径 4.6 mm、長さ 10 mm

IC Y-521 (Shodex 製)、内径 4.6 mm、長さ 150 mm

移動相及び流量: 4 mM 硝酸溶液、1.2 mL/min

オープン温度: 40 °C

POLARITY: - (マイナス)

RESPONSE: FAST

GAIN: 1  $\mu$ S/cm

RANGE: 512

サンプル注入量: 20  $\mu$ L

### 2.3.3 紫外可視分光光度計

HPLC-UV での反応基質や生成物の定量・定性分析する使用 UV 波長を決定するため、分光光度計を用いた。

・装置詳細と分析条件

形式: V-630 (Jasco 製)

測定波長: 190 ~ 800 nm

使用光源: 重水素ランプ、ハロゲンランプ

### 2.3.4 プラズマ発光分光分析装置 (ICP-MS)

反応後の溶液に含まれる金属イオンの定性・定量のため ICP-MS を用いた。実験後に反応管が劣化し、劣化することで溶出した金属が反応に影響を及ぼしているかを判断するため、定性・定量は標準物質と比較を行った。なお、分析は東京大学環境安全研究センター 柏支所所属の装置を用いた。

・装置詳細と分析条件

形式:	ICPM-8500 (島津製作所製)
プラズマガス:	Ar、0.75 MPa
分析部:	四重極型質量分析計
分析手法:	検量線法
標準原液:	1%硝酸溶液

## 2.4 用語の定義

本研究で用いた用語の定義を以下に示す。

・反応率 (conversion)

反応器に供給された限定反応成分 A のうち、反応によって消失したものの割合。本研究では溶媒である水が大過剰に存在するため、反応率は A の濃度との関係で以下のように表される。

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (2.1)$$

( $C_{A0}$ : A の初期濃度、 $C_A$ : 反応後の A の濃度)

・収率 (yield)

反応器に供給された限定反応成分 A のうち、目的生成物質 R に転化したものの割合。収率の計算は炭素基準または窒素基準で行った。収率は以下の式で表される。

$$Y_A = \frac{C_R}{C_{A0}} \quad (2.2)$$

( $C_R$ : 反応後の R の濃度、 $C_{A0}$ : A の初期濃度)

・選択率 (selectivity)

反応によって消失した限定反応成分 A のうち、目的生成物質 R に転化したものの割合。選択率は以下の式で表される。

$$S_A = \frac{C_R}{C_{A0} - C_A} \quad (2.3)$$

( $C_R$ : 反応後の R の濃度、 $C_{A0}$ : A の初期濃度、 $C_A$ : 反応後の A の濃度)

- ・ 滞留時間 (residence time)

反応部を流体が通過するのにかかる時間。

- ・ 経過時間 (elapsed time)

新品の反応器を繰り返し使用することで反応器が安定するとした際に、限定反応物質を反応部に流し、反応し続けた時間。この時間は昇温開始から、所定の温度に達する時間は含めておらず、所定温度に達したところを反応開始とした。

- ・ 擬一次プロット

限定反応成分 A の反応を擬一次反応と仮定したとき、擬一次プロットは以下の式で表される。擬一次プロットが直線であるならば、擬一次反応であるとみなす。

$$\ln(1 - X_A) = -kt \quad (2.4)$$

( $X_A$ : 反応率、 $k$ : 擬一次反応速度、 $t$ : 滞留時間)



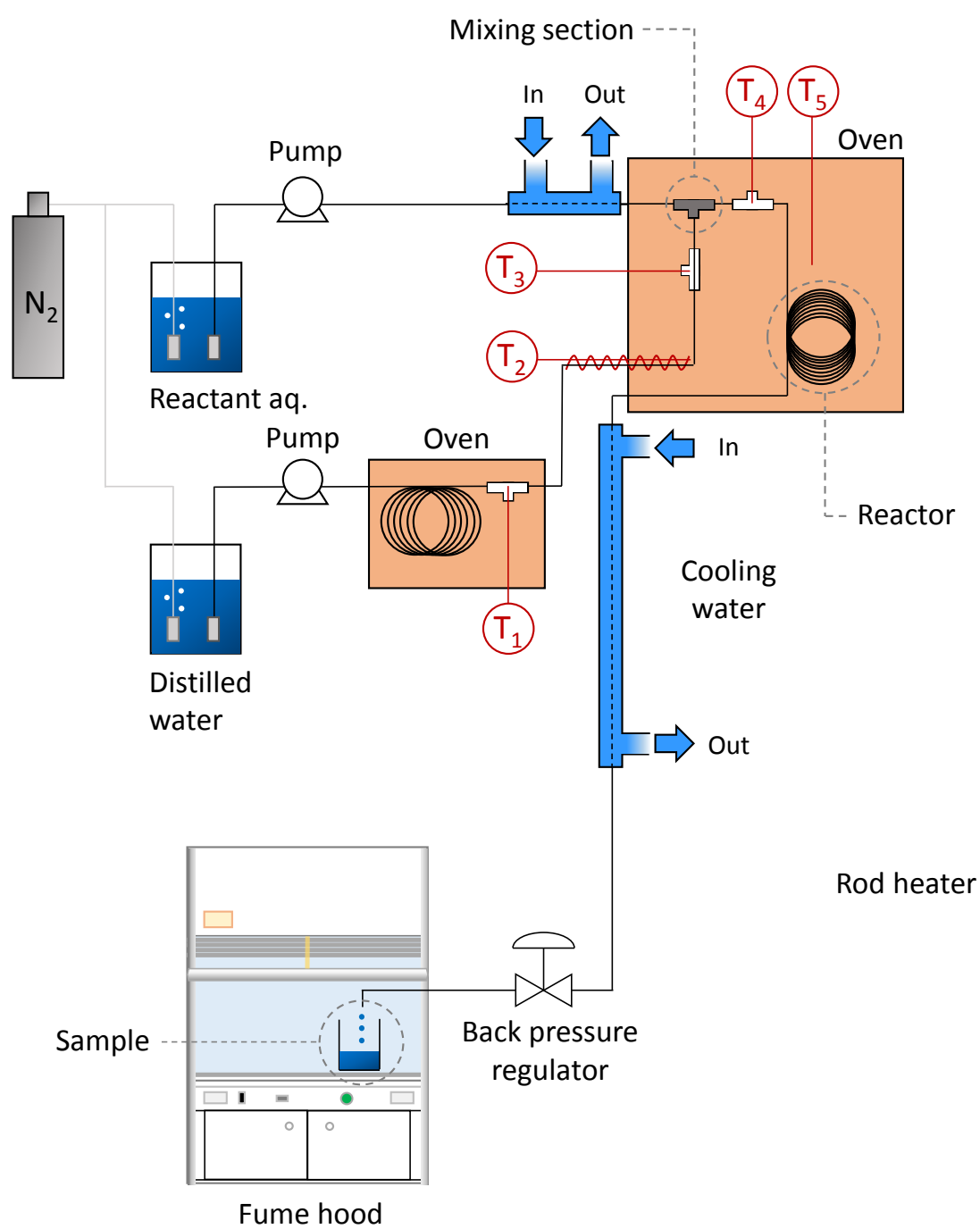


Figure 2-1 固定床型流通式反应装置 (A)

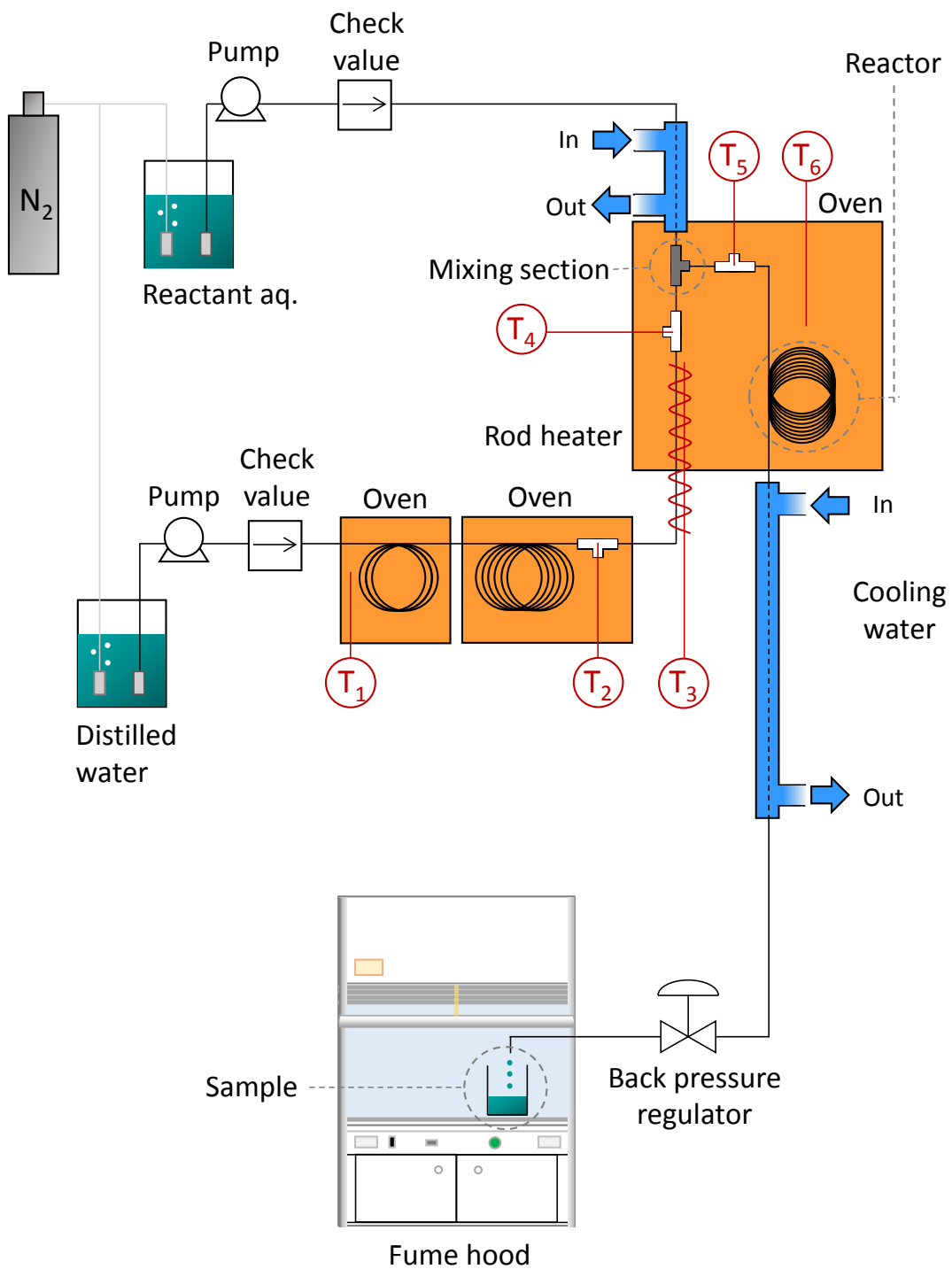


Figure 2-2 固定床型流通式反応装置 (B)

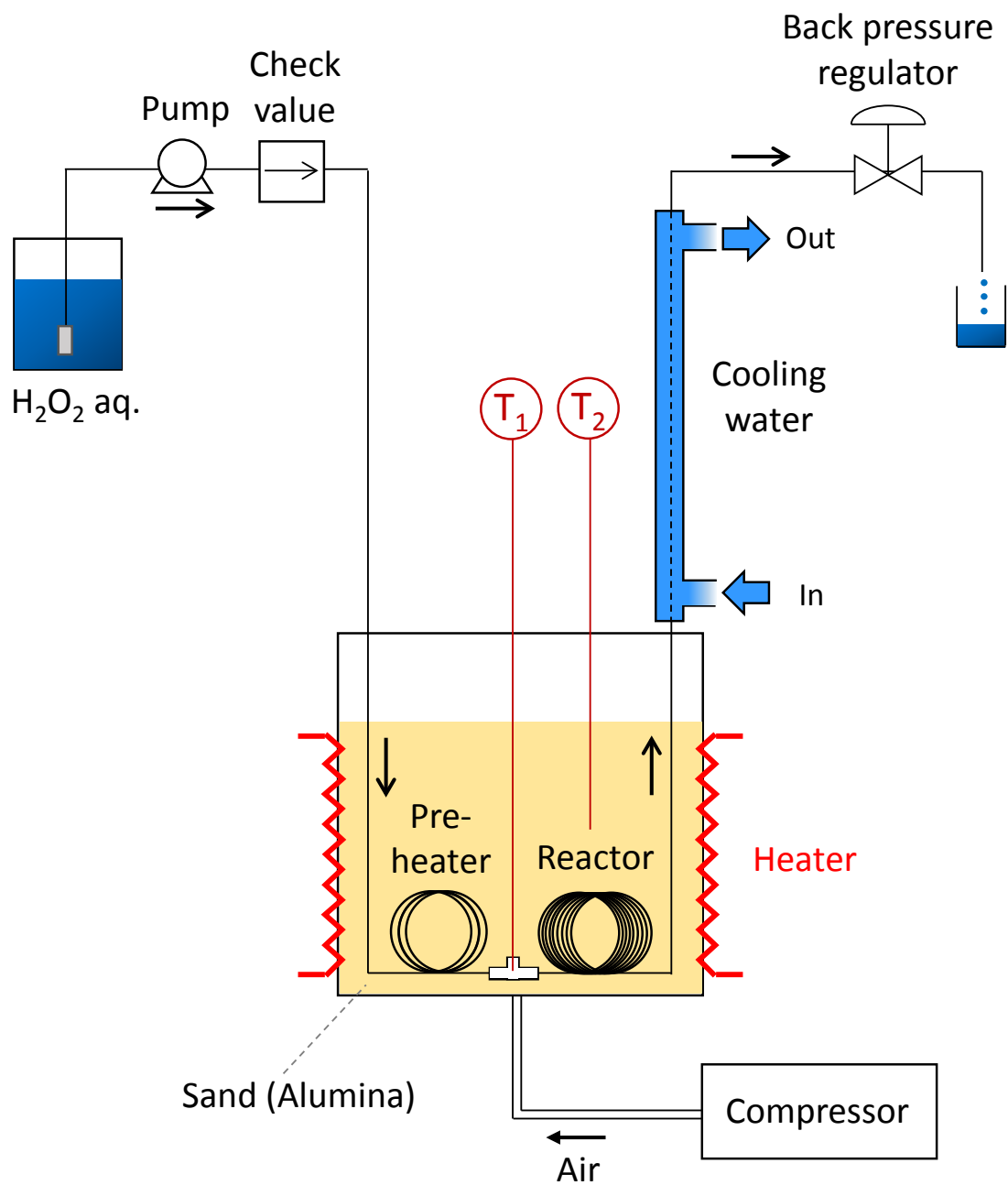


Figure 2-3 固定床型流通式反応装置 (C)

Table 2-1 SUS316 の構成成分 [%] (JIS 規格)

	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
min	bal.	16.00	10.00	2.00	1.50		0.035		0.020
max		18.00	14.00	3.00	2.00	1.00	0.050	0.045	0.030

Table 2-2 使用した反応管のサイズ

S/V [mm <sup>-1</sup> ]	e.d. [inch]	i.d. [mm]	Thickness [mm]
1.84	1/8	2.175	0.5
4	1/16	1	0.59
8	1/16	0.5	1.09
16	1/16	0.25	1.34

## 3 反応器表面による不均一反応

### 3.1 緒言

加水分解反応は常温常圧では酸や塩基触媒によって反応が進むが、高温高压水中での加水分解反応では無触媒でも反応が進むことが報告されている[18]が、表面が影響に寄与している報告[13]–[15]により、無触媒でも反応器表面から触媒作用を示す金属によって反応が進行している可能性も否定できない。また、高温高压水中の加水分解反応において、反応器表面が反応に与える影響についてはまだ報告例がない。そこで、SUS316 材質の内径が異なる反応管を用いて、ベンズアミドの加水分解反応を行い、実験結果を元に検討を行った。

また、4 章でベンズアミドと後述する置換基効果等の比較を行うために、ベンズアミドのベンゼン環のメタ位置にヒドロキシ基を付けた 3,5-ジヒドロキシベンズアミドについても同様の検討を行った。

### 3.2 ベンズアミドの加水分解反応

#### 3.2.1 S/V 比依存性

反応器表面が、ベンズアミドの分解速度に影響するかを調べるため、温度および圧力を一定とした実験から、ベンズアミドの加水分解反応の S/V 依存性を検討した。実験条件を以下に示す。

温度:	400 °C
圧力:	25 MPa ( $1.67 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
使用反応管	S/V = 1.84, 4, 8, 16 mm <sup>-1</sup>

ベンズアミド反応率を **Figure 3-1** に示す。また、このデータを各 S/V 比について擬一次プロットした結果を **Figure 3-2 ~ 3-5** に示す。

本研究の実験においては、いずれの反応管を用いた場合でも、擬一次プロットはほぼ直線であるとみなせた。アミドの高温高压水中における加水分解反応に関する既往の文献でも、アミドの反応速度がアミドの一次に比例する報告[27]–[29]が多くある。本研究もそれに倣い、アミドの加水分解反応はアミドの一次反応として解析を行った。なお、速度定数  $s^{-1}$  は、式 (2.4) から示されるように、擬一次プロットの原点を通る直線の傾きから求めた。

速度定数は擬一次プロットの直線の傾きから算出した。その速度定数を **Table 3-1** に示す。S/V 比の増加とともに速度定数は上昇し、既往の報告[13]–[15] (超臨界水酸化条件) とも傾向が一致した。

また、S/V 比と速度定数の関係を **Figure 3-6** に示す。S/V 比の増加とともに反応速度も増加していることから、S/V 比依存性があると考えられる。エラーバーについては次項で検討する。

さらに、ベンズアミド加水分解反応の反応生成物は、安息香酸とアンモニアである。反応物と生成物の収率を **Figure 3-7 ~ 3-10** に、物質収支を **Figure 3-11** に示す。この物質収支は S/V 比 1.84 ~ 16 までのすべてのデータをプロットしている。S/V 比 1.84, 4, 8 の場合、炭素収支および窒素収支はほぼ 1 を示した。だが、S/V 比 16 のみ窒素収支にばらつきが大きい。S/V 比 = 16 の物質収支を **Figure 3-12** に示す。炭素収支はほぼ 1 を示しているが、窒素収支においては 0.7 ~ 1.4 であり、そのばらつき方は滞留時間に関係なく 1 を中心として、大小に渡って広がっている。もし、検出できていない物質が存在するならば、窒素収支は 1 よりも小さい方向にばらつきはずであり、誤差の要因は反応に関わる部分ではなく、実験操作に関係している部分だと考えられる。

以上の検討より、反応生成物は安息香酸とアンモニアのみが生成していると考えられる。

### 3.2.2 圧力と S/V 比依存性

S/V 比依存性の傾向を、前項より、高圧の 35, 45, 65 MPa ( $4.75 \times 10^2$ ,  $5.54 \times 10^2$ ,  $6.26 \times 10^2$  kg/m<sup>3</sup>) で検討した。その他の実験条件は前項と同じである。ただし、45, 65 MPa については実験装置上の耐圧限界を超えているため、S/V 比 = 1.84, 4 の条件では実験を行っていない。

35 ~ 65 MPa のベンズアミド反応率を **Figure 3-13 ~ 3-15** に示す。35MPa の場合、S/V 比が増加するとともに、反応率も上昇するという傾向は、25 MPa と同様であった。しかし、45, 65 MPa の場合では、S/V 比 = 8, 16 の反応速度はほとんど同様であることを示した。

速度定数は擬一次プロットの直線の傾きから算出した。35 ~ 65 MPa の速度定数を **Table 3-1** に示す。なお、“-”は実験データ無しという意味である。なお、速度定数は **Figure 3-16 ~ 3-23** の図に示した傾きから算出した。

また、S/V 比と速度定数の関係を 25 MPa と比較する形で、**Figure 3-24** に示す。25 MPa (低圧) は、35 MPa 以上 (高圧) よりも傾きが大きく、S/V 比依存性が大いと考えられる。しかし、高圧でも、S/V 比依存性がないとは言い切れない。S/V 比が大きいほうが若干反応速度は大きくなることを示している。これらの検討から考えられる反応機構は、不均一反応 (表面反応) と均一反応 の 2 つが挙げられる。

SUS316 材質の反応管について、S/V 比と反応速度定数が正の相関を示す原因には、反応管表面が反応を触媒する効果 (壁触媒効果) と、反応管表面から金属が溶出したことによる均一相 (バルク) における触媒効果の 2 つの影響が考えられる。後者の可能性について検討するために、反応後溶液中の金属イオン濃度に関して測定を行った。測定対象の金属は **Table 2-2** より、SUS316 に含有する Fe、Cr、Ni、Mo、Mn の 5 つを分析した。測定は、ICP-MS にて行った。測定結果を **Figure 3-25 ~ 3-29** に示す。

触媒作用があると言われている Cr イオンの溶出は多くとも 0.01 ppm 程度であり、最も溶出した Fe イオンも 0.1 ppm 以下であった。また、反応速度と溶出量に明確な相関は見ら

れなかった。このため、反応管表面から反応を促進する金属が溶出することで反応が促進される可能性は低いと考えられる。この傾向は超臨界水酸化条件での既往の報告[15]とも一致している。したがって、高温高压水中のアミド加水分解反応は、反応管表面が関与する不均一反応（表面反応）が支配的であり、バルクにおける均一反応の速度はそれと比較して無視できるほど小さいと考えられる。

表面反応が支配的であるということは、反応器表面に触媒作用がある金属が何らかの状態で存在していると考えられる。本研究で使用している SUS316 製反応器は実験に使用する前に、コンディショニングを行っている。この工程を行うことにより、表面を安定させることができると言われている[38]。SUS316 製表面には Fe や Cr の酸化物[39]や触媒作用がある  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が存在する[12]と考えられる。反応器表面に存在する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の概念図を **Figure 3-30** に示す。この  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が水密度によって、活性または不活性になるため、低圧と高压での反応速度に影響が及ぶと考えられる。水密度は 25 MPa:  $1.67 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$  (低水密度)、35 MPa 以上:  $4.75 \times 10^2 \sim 6.26 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$  (高水密度) と分けて考える。低水密度の場合、反応器表面に存在する  $\text{Cr}^{3+}$  が Lewis 酸点として働き、または  $\text{Cr}^{3+}$  が  $\text{O}^{2-}$  と結びついて塩基点として働く。高水密度の場合、水の存在によって解離した  $\text{OH}^-$  が  $\text{Cr}^{3+}$  と結びつくことにより不活性点となる。この違いが、反応速度および S/V 比依存性の差を生む原因ではあると考えられる。

金属表面酸化物では、圧力に伴う水密度増加によって水と反応基質が競争吸着し、反応速度が低下することが報告[40]されており、SUS 表面の場合もそのような効果が表れた可能性が考えられる。

また、25MPa との比較の形で各 S/V 比ごとの反応率を **Figure 3-31 ~ 3-34** に示す。S/V 比 = 1.84 の場合 (**Figure 3-31**)、35 MPa の方が、の反応速度が大きいことを示している。S/V 比が増加していくと、25 MPa の方は 35 MPa と比較して次第に反応速度が大きくなり、S/V 比 = 16 (**Figure 3-34**) では 25 MPa 反応速度が最も大きいことを示している。この原因は、S/V 比が増加すると反応基質と反応器 S/V 比 = 1.84 のような内径が 2.175 mm ほど大きくなると、表面効果の寄与よりも、バルクにおける反応の寄与の方が大きいため、S/V 比 = 1.84 とそれ以上の S/V 比が大きい反応器では、圧力による反応速度が変化していると考えられる。



### 3.2.3 温度依存性

ベンズアミド加水分解反応の温度依存性を検討した。実験条件を以下に示す。

温度:	350, 400, 450 °C
圧力:	25, 35 MPa
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3}$ mol/L
使用反応管	$S/V = 1.84, 8 \text{ mm}^{-1}$

35 MPa の圧力一定のため、この実験において 350 °C は液相、400 および 450 °C は超臨界相である。各 S/V 比ごとの 3,5-ジヒドロキシベンズアミド反応率を **Figure 3-35, 3-36** に示す。S/V 比に関わらず、温度が高くなるにつれて反応速度が大きくなっている。

また、このデータを各温度で比較する形で **Figure 3-37 ~ 3-39** に示す。超臨界状態である 400、450 °C については S/V 比 = 8 の方がより反応速度が大きいことを示している。これは、前述した内径が小さいことによる反応器の表面効果 (不均一反応) がだと考えられる。しかし、液相条件である 350 °C では反応器による反応速度の変化はほとんど変わらないように見える。これは既往の報告[18]とも一致した。

データを各 S/V 比について擬一次プロットした結果を **Figure 3-40 ~ 3-47** に示す。ただし、400 °C および 25 MPa についてはそれぞれ S/V 比 = 1.84 は **Figure 3-2**、S/V 比 = 8 は **Figure 3-4** に示し、400 °C および 35 MPa については S/V 比 = 1.84 は **Figure 3-16**、S/V 比 = 8 は **Figure 3-18** に示した。

上記の結果を S/V 比との関係について整理した図を **Figure 3-48, 3-49** に、数値を **Table 3-2** に示す。

350 °C については S/V 比 = 1.84 のとき、反応速度は 35 MPa の方が大きくなるが S/V 比 = 8 のときは 25 MPa の方が大きくなるという結果になった。450 °C については S/V 比 = 1.84 のときほとんど差は見られず、S/V 比 = 8 の反応速度は 25 MPa の方が大きくなる傾向を示した。しかし、350 °C の反応速度定数は 450 °C の数値と比較して 2 桁ほど小さいため、圧力比較での反応速度にほとんど差はない可能性もある。

温度に関わらず、 $S/V = 1.84$  は反応圧力の影響を受けない結果となり、前節までの傾向と一致した。

・アレニウスプロット[41], [42]

また、 $350\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  のデータを使用してアレニウスプロットを出した。

この関係は経験的に得られた次の Arrhenius の式

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3.1)$$

によって表される。ここで、 $A$  は頻度因子、 $E [\text{J mol}^{-1}]$  は反応の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数  $[= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$  である。式 (3.1) の両辺の対数をとると

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3.2)$$

が得られる。したがって、 $\ln k$  を  $1/T$  に対してプロットすると、右下がりの直線が得られ、その勾配  $-E/R$  からから活性化エネルギー  $E$  の値が求められる。

活性化エネルギーを測定すると、反応速度の温度依存性がわかり、ある基準の温度における速度定数がわかっているならば、他の任意の温度における反応速度定数が推定できる。

$350\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  のデータから、 $\ln k$  を算出し  $1/T$  との関係から傾きを求めた。その図を **Figure 3-50 ~ 3-53** に示す。

活性化エネルギーは、 $S/V$  比 = 1.84 のとき  $104.8 \text{ kJ mol}^{-3}$  (25 MPa)、 $93.8 \text{ kJ mol}^{-3}$  (35 MPa)、 $S/V$  比 = 8 のとき  $174.6 \text{ kJ mol}^{-3}$  (25 MPa)、 $127.3 \text{ kJ mol}^{-3}$  (35 MPa) であった。

### 3.2.4 エラーバーについて

Figure 3-6, 3-24 のエラーバーは、滞留時間とアミドの擬一次プロットの回帰分析を行ったものを、エラーバーとして図に入れている。

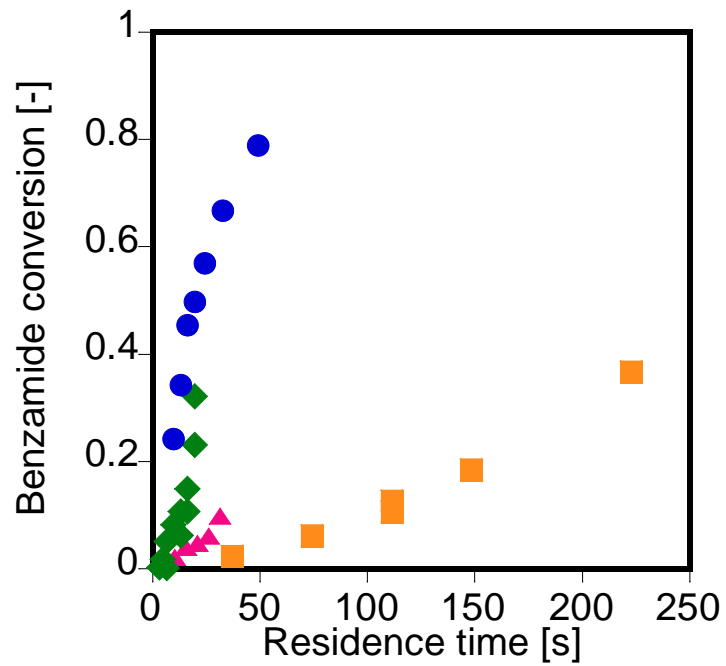


Figure 3-1 各 S/V 比ごとのベンズアミドの反応率 (25 MPa)  
 (■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

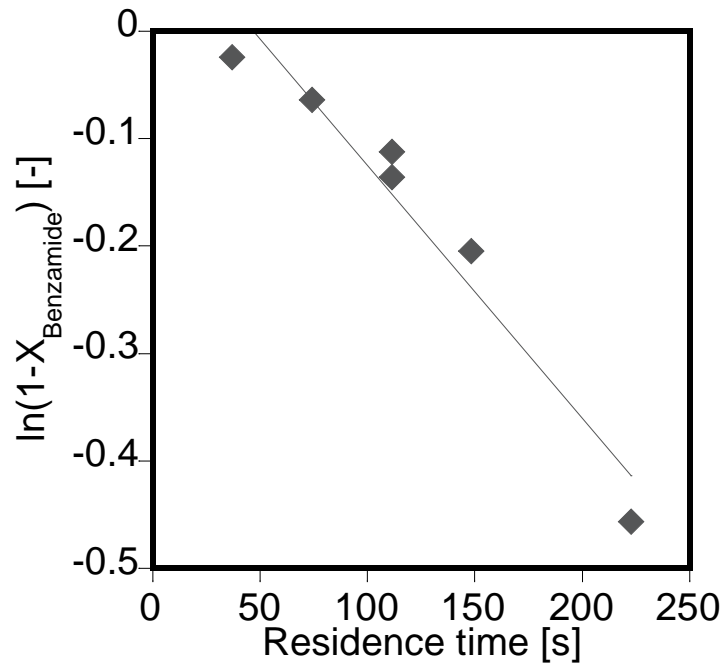


Figure 3-2 S/V 比 = 1.84、25 MPa の擬一次プロット

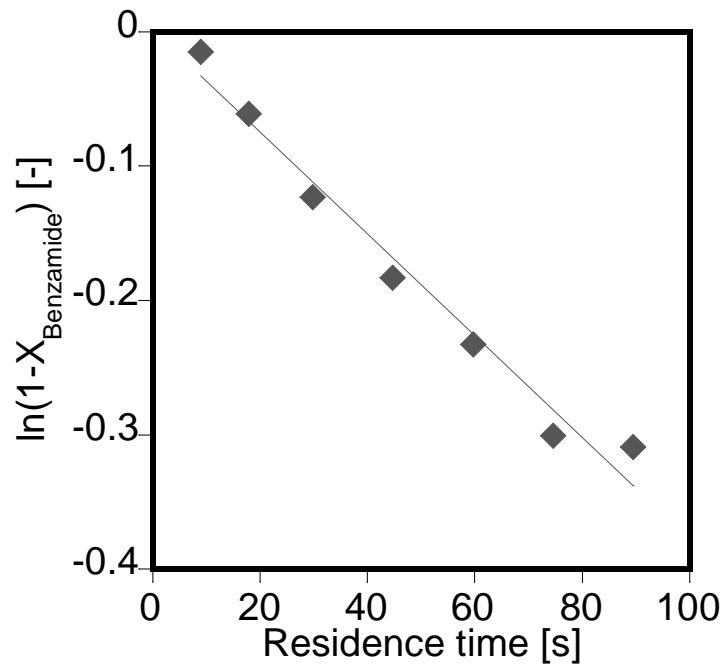


Figure 3-3 S/V 比 = 4、25 MPa の擬一次プロット

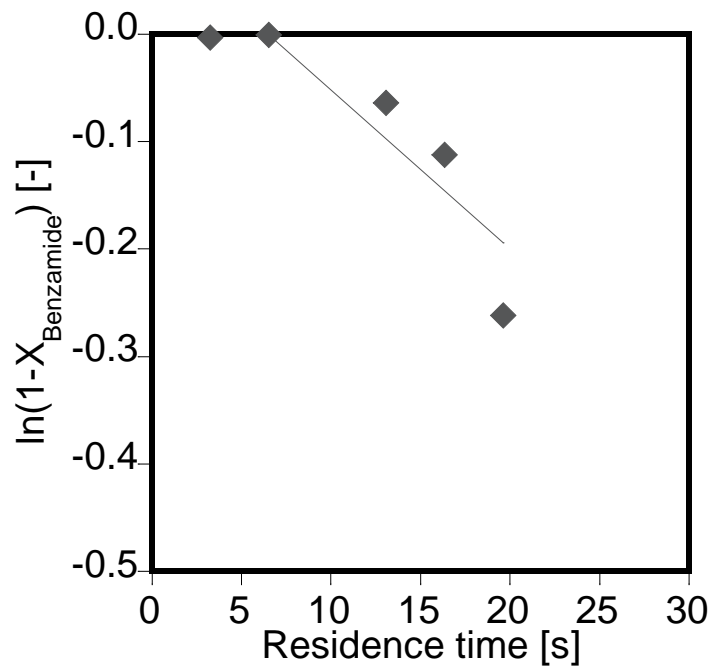


Figure 3-4 S/V 比 = 8、25 MPa の擬一次プロット

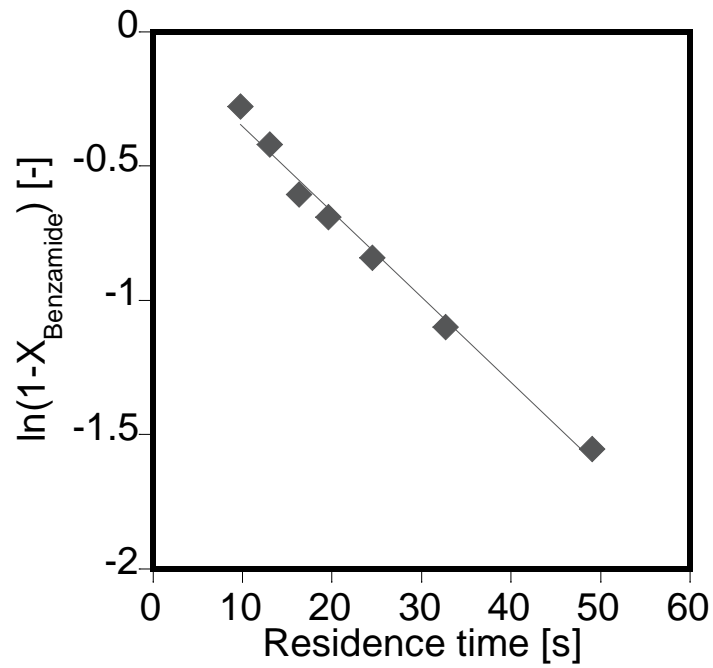


Figure 3-5 S/V 比 = 16、25 MPa の擬一次プロット

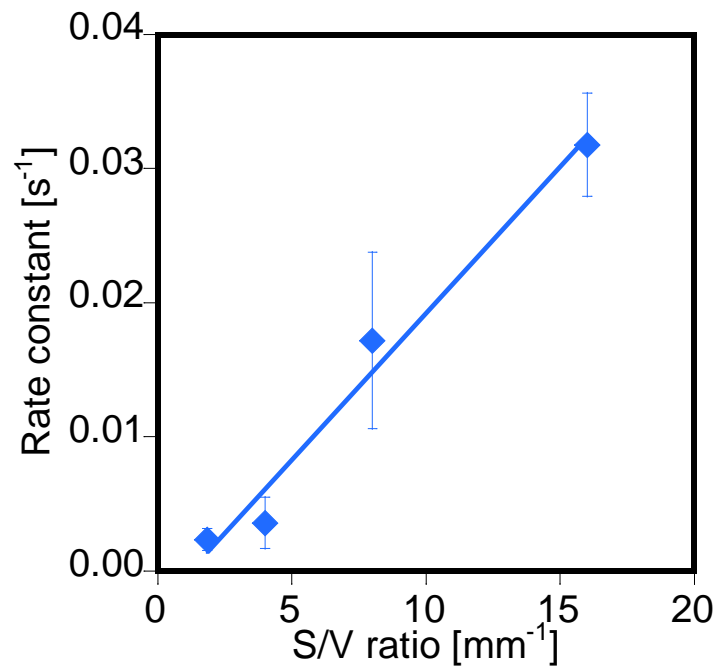


Figure 3-6 25 MPa における S/V 比と反応速度定数の関係

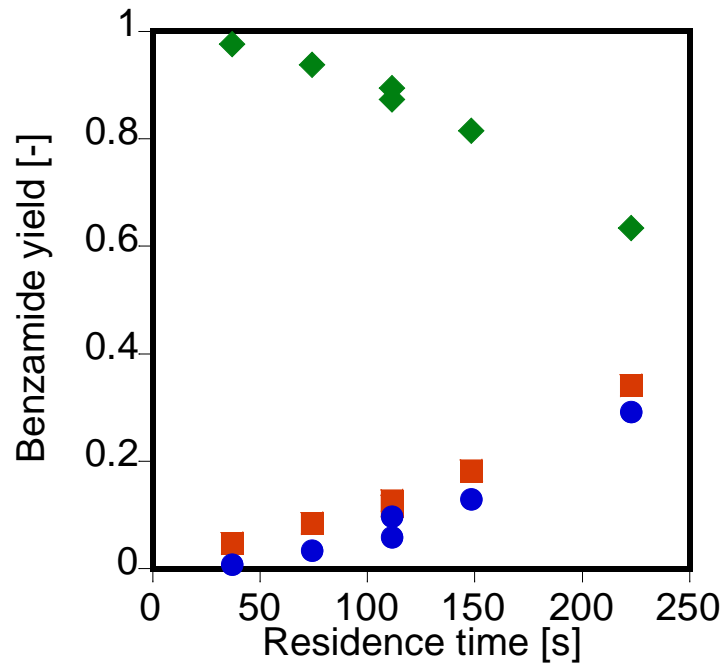


Figure 3-7 S/V 比 = 1.84、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

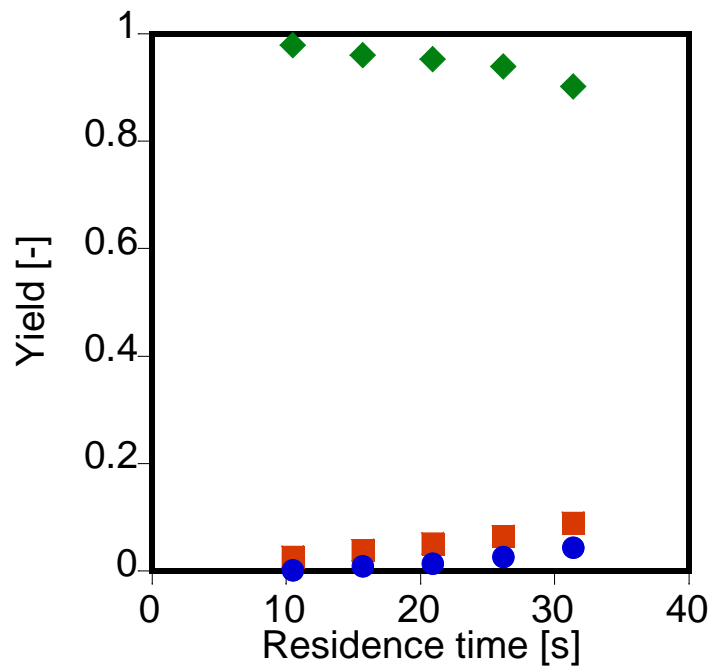


Figure 3-8 S/V 比 = 4、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

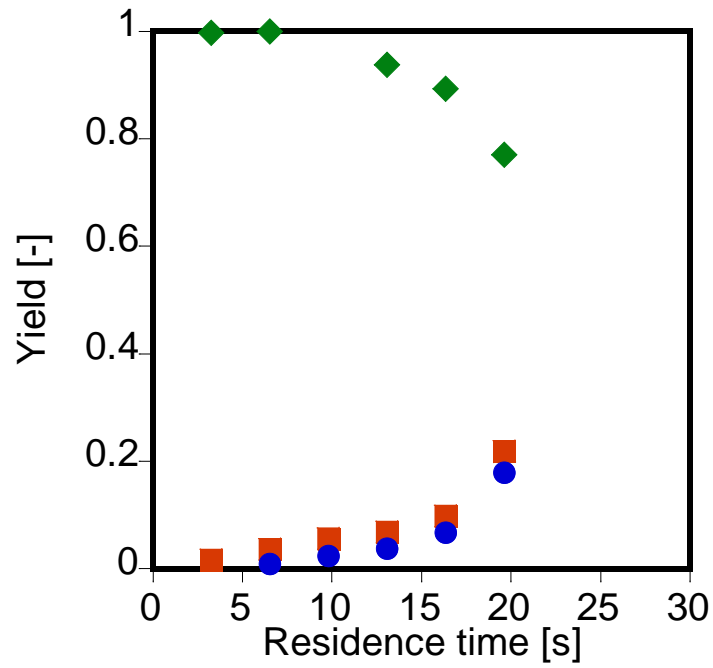


Figure 3-9 S/V 比 = 8、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

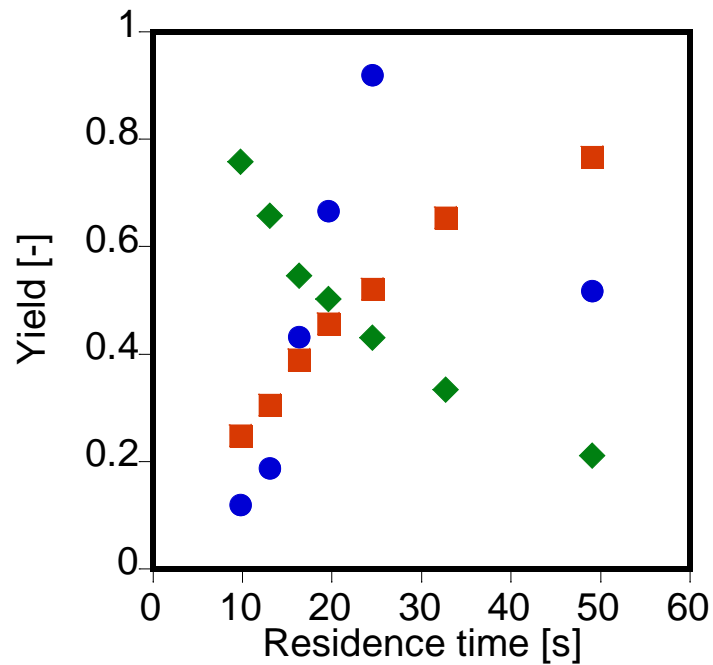


Figure 3-10 S/V 比 = 16、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

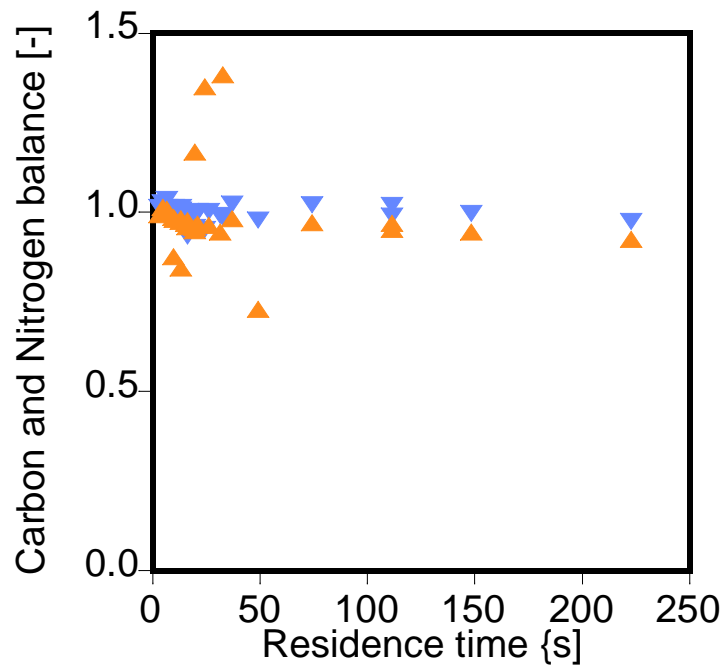


Figure 3-11 25 MPa における炭素収支と窒素収支

(▼: 炭素収支、▲: 窒素収支)

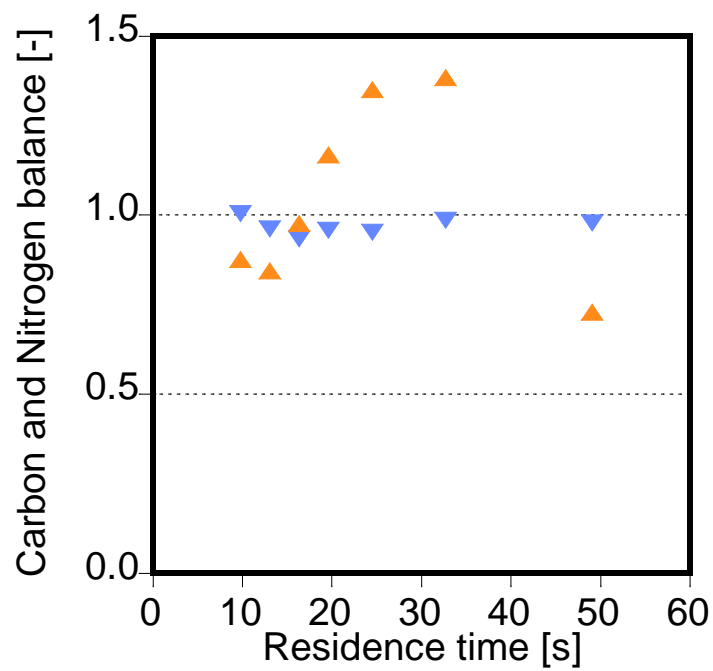


Figure 3-12 25 MPa における炭素収支と窒素収支 (S/V = 16)

(▼: 炭素収支、▲: 窒素収支)



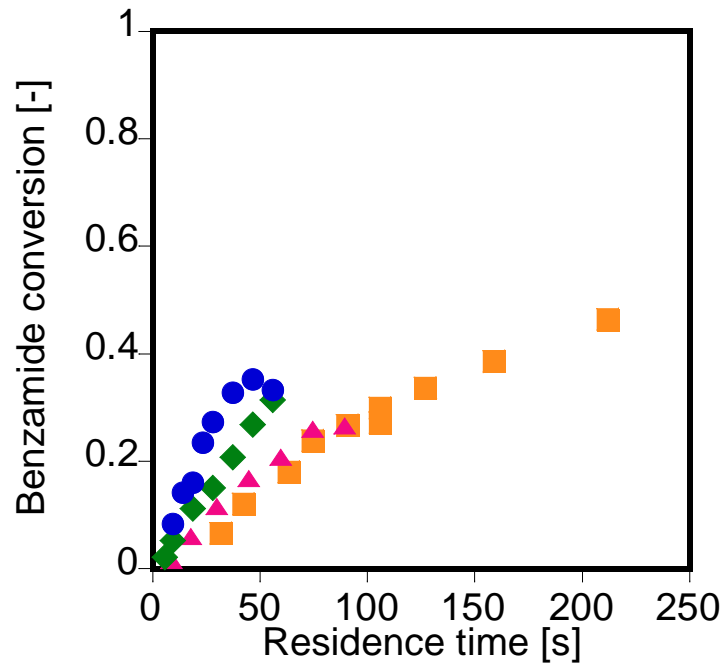


Figure 3-13 各 S/V 比ごとのベンズアミドの反応率 (35 MPa)

(■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

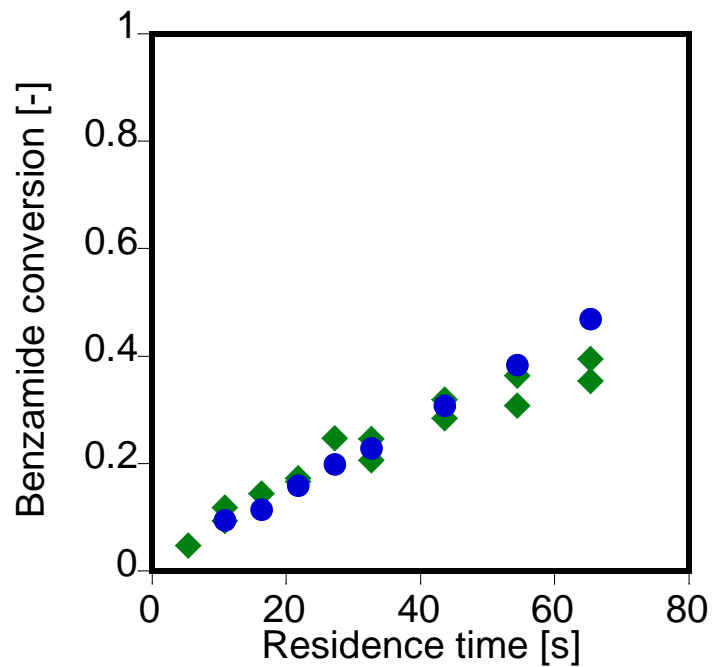


Figure 3-14 各 S/V 比ごとのベンズアミドの反応率 (45 MPa)

(◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

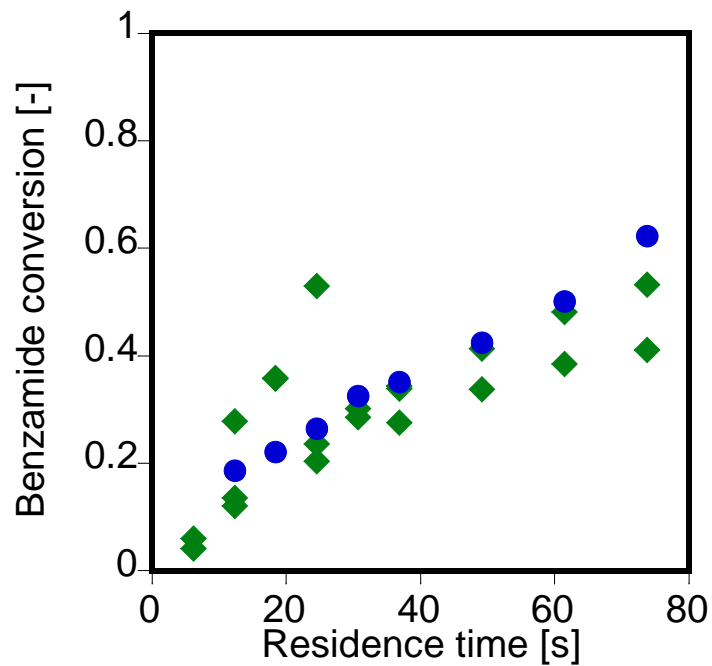


Figure 3-15 各 S/V 比ごとのベンズアミドの反応率 (65 MPa)  
 (◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

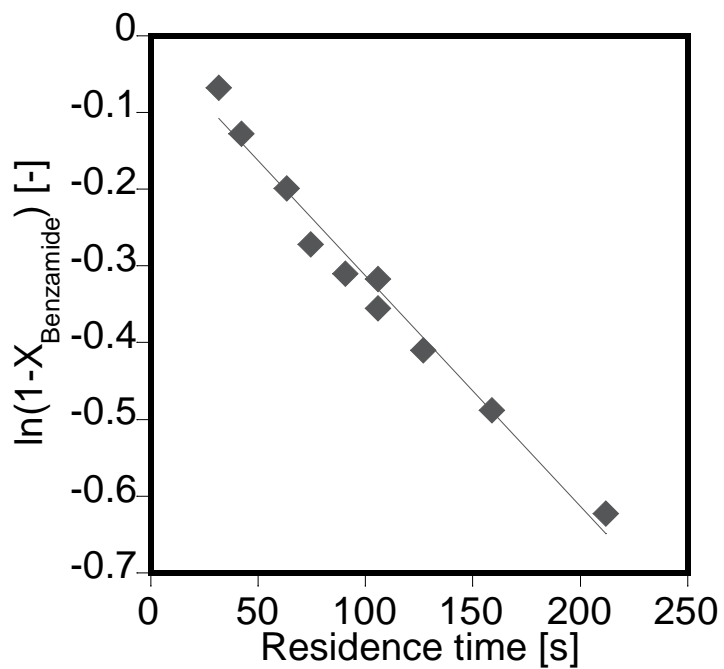


Figure 3-16 S/V 比 = 1.84、35 MPa の擬一次プロット

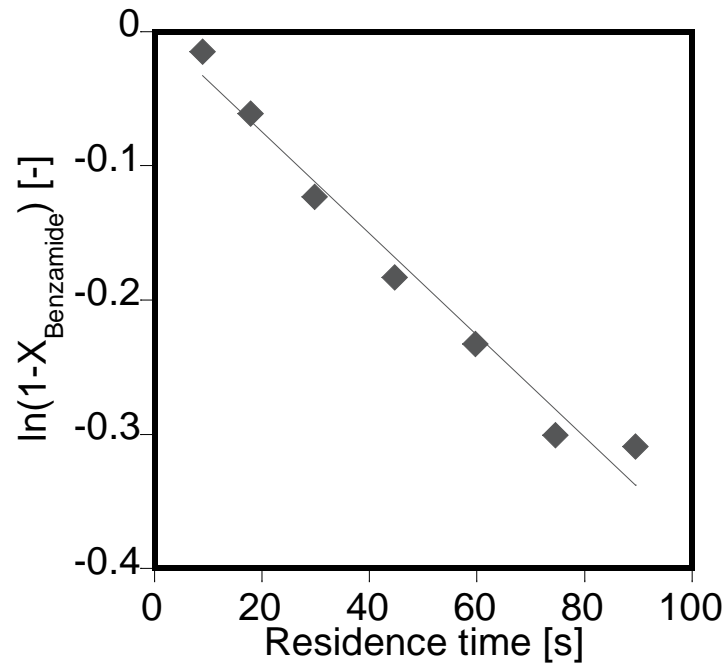


Figure 3-17 S/V 比 = 4、35 MPa の擬一次プロット

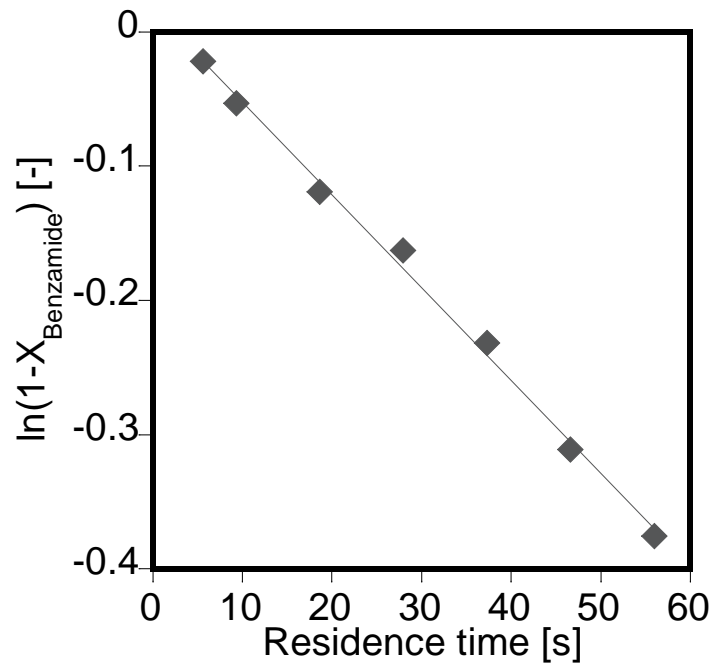


Figure 3-18 S/V 比 = 8、35 MPa の擬一次プロット

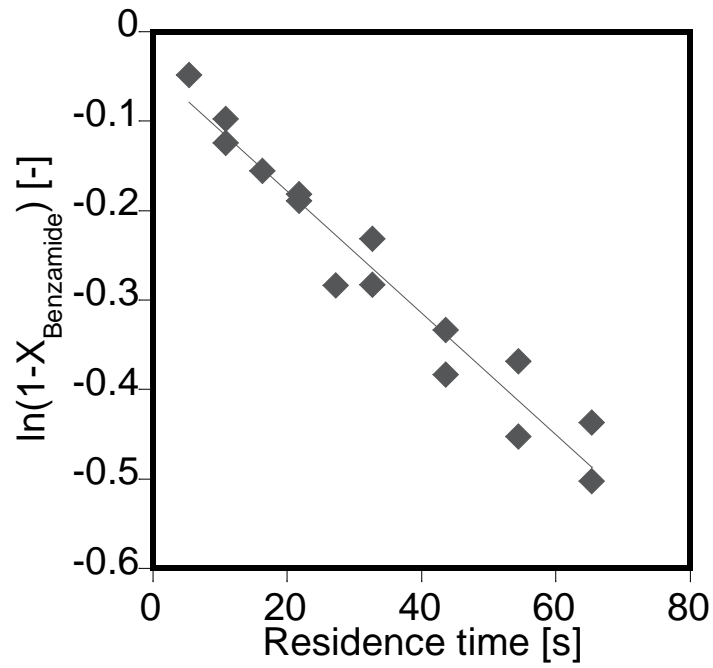


Figure 3-19 S/V 比 = 8、45 MPa の擬一次プロット

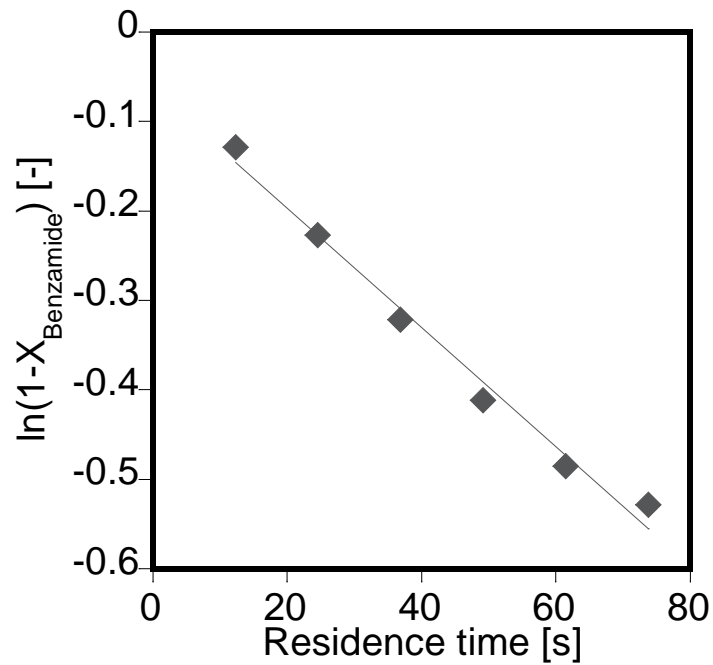


Figure 3-20 S/V 比 = 8、65 MPa の擬一次プロット

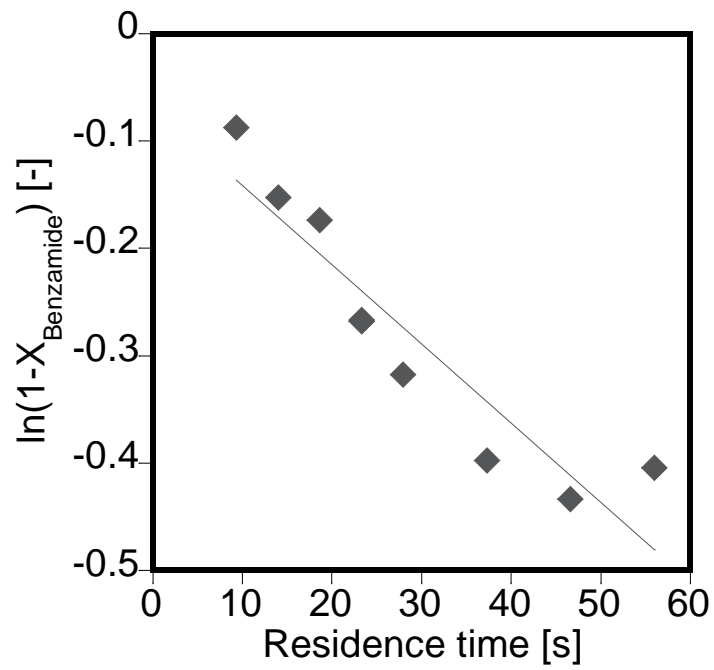


Figure 3-21 S/V 比 = 16、35 MPa の擬一次プロット

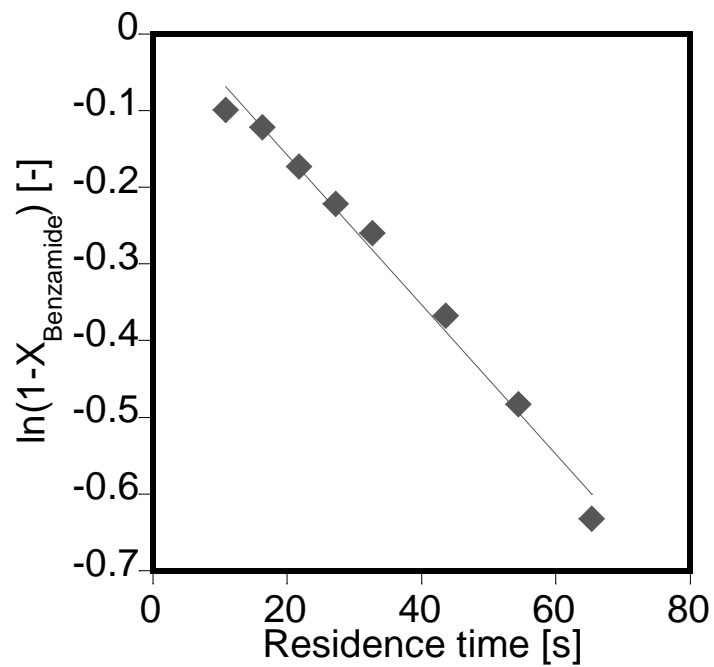


Figure 3-22 S/V 比 = 16、45 MPa の擬一次プロット

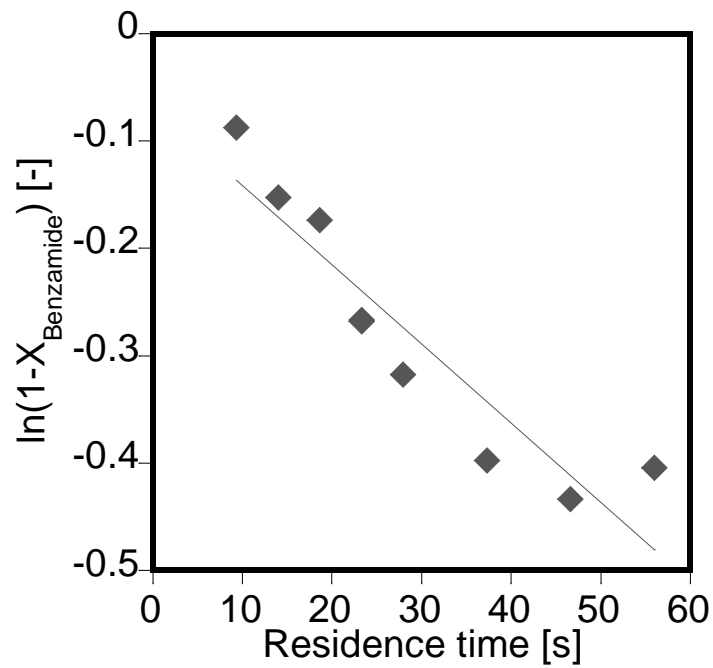


Figure 3-23 S/V 比 = 16、65 MPa の擬一次プロット

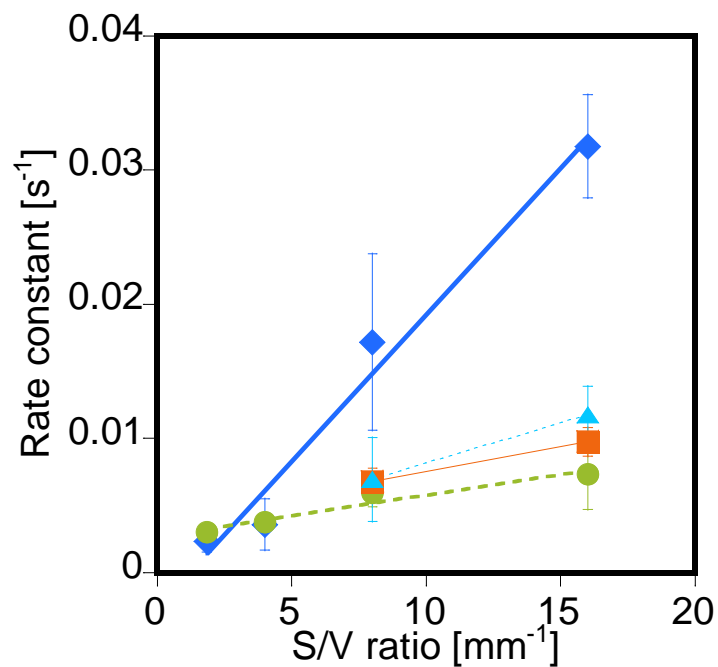


Figure 3-24 S/V 比と擬一次速度定数の関係 (ベンズアミド)

(◆: S/V 比 = 1.84, ●: S/V 比 = 4, ■: S/V 比 = 8, ▲: S/V 比 = 16)

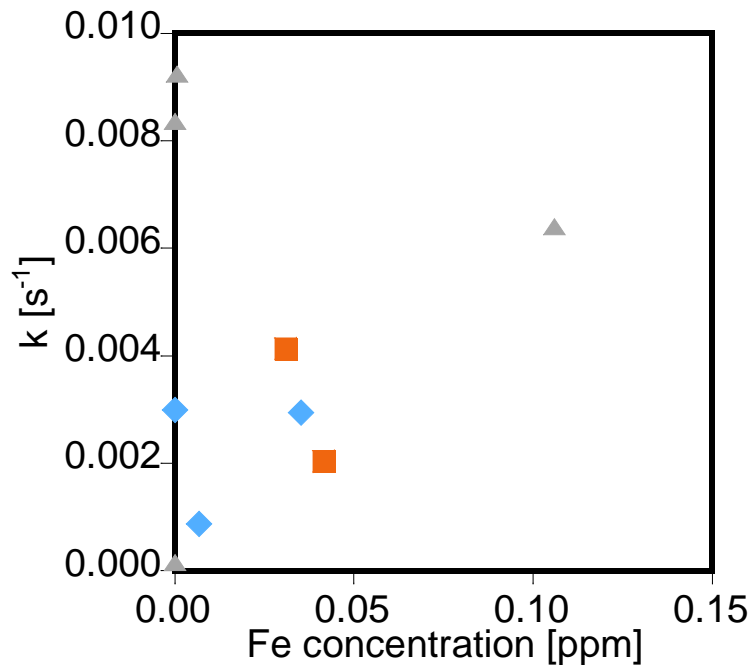


Figure 3-25 反応速度と Fe 濃度の関係

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8)

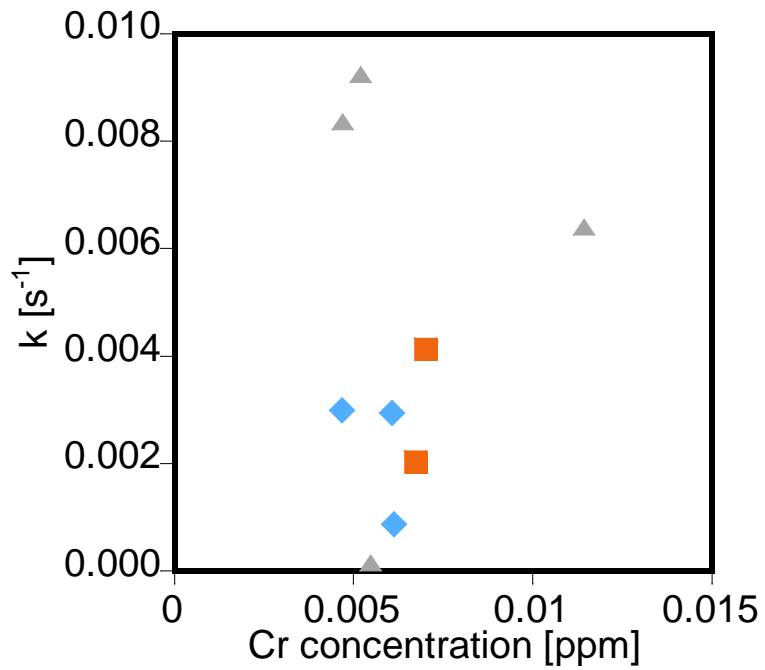


Figure 3-26 反応速度と Cr 濃度の関係

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8)

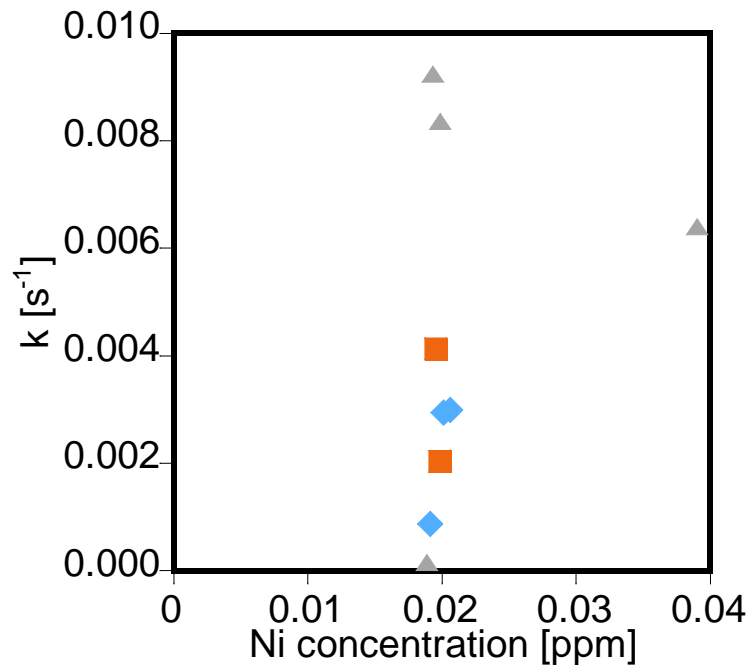


Figure 3-27 反応速度と Ni 濃度の関係

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8)

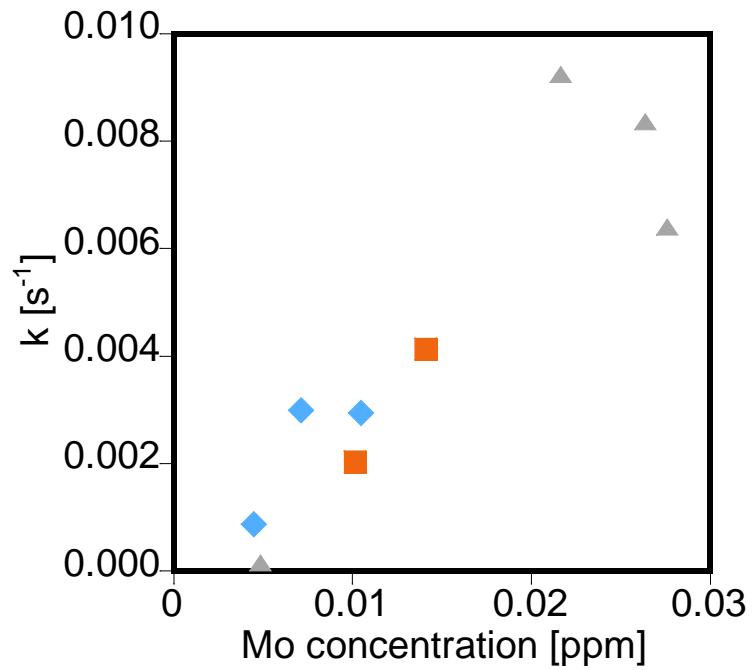


Figure 3-28 反応速度と Mo 濃度の関係

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8)



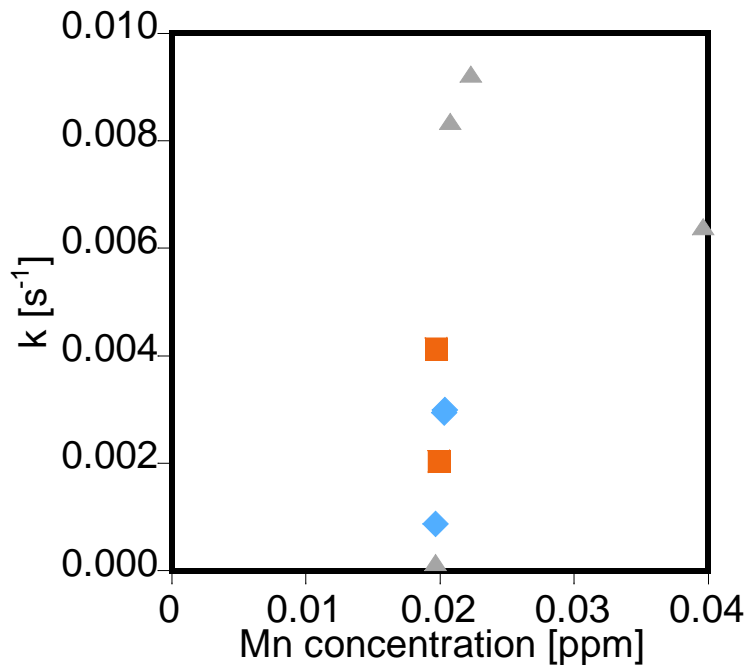


Figure 3-29 反応速度と Mo 濃度の関係

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8)

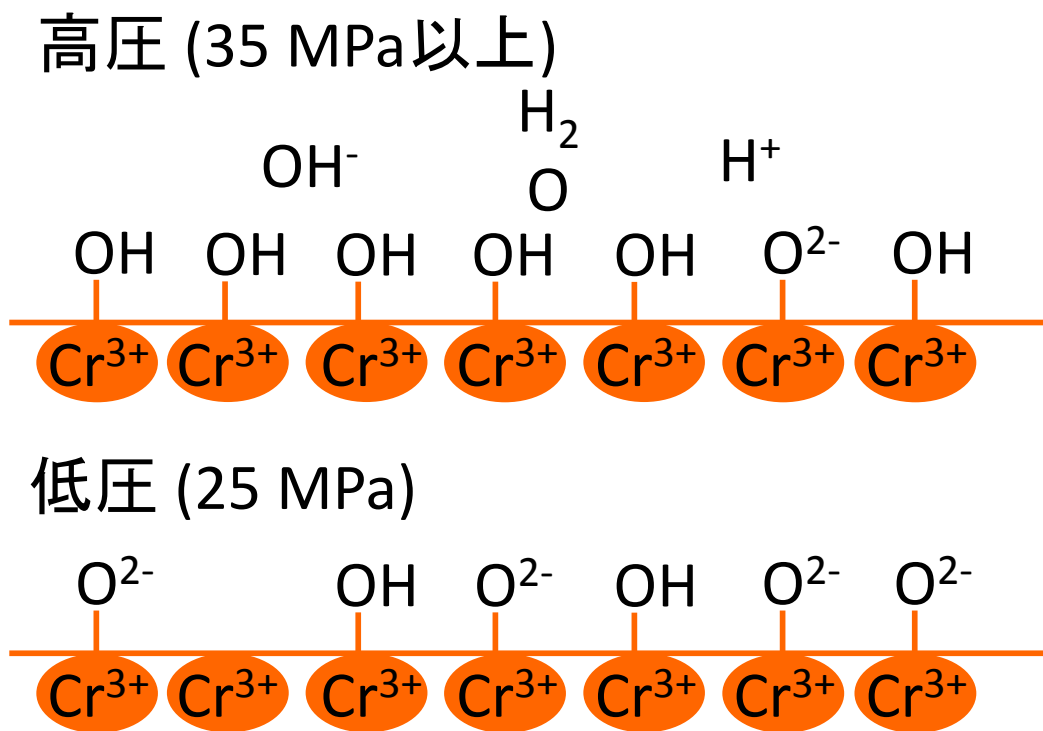


Figure 3-30 反応器に存在する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の概念図

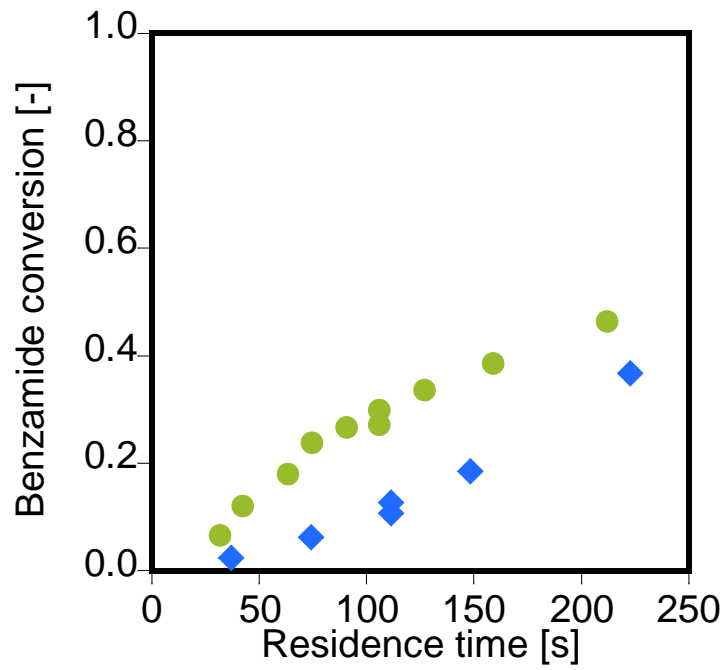


Figure 3-31 S/V 比 = 1.84 における圧力ごとの反応率  
 (◆: 25 MPa, ●: 35 MPa)

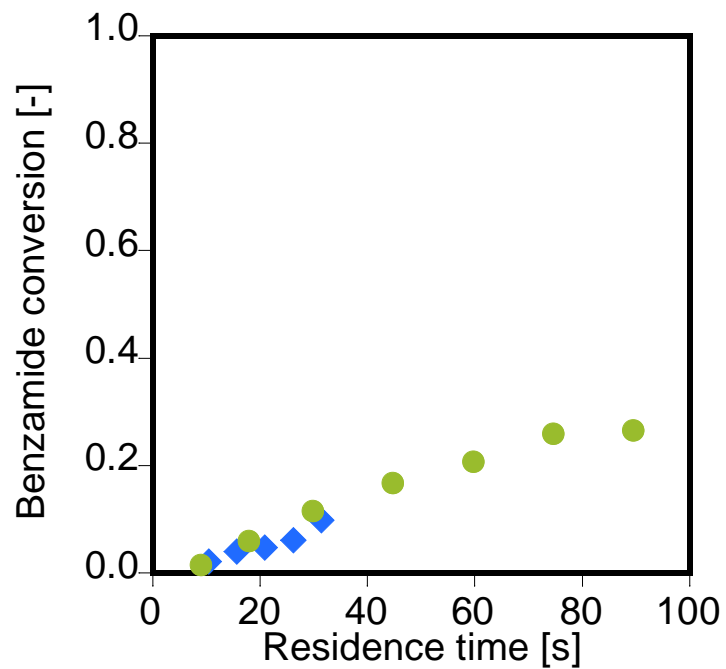


Figure 3-32 S/V 比 = 4 における圧力ごとの反応率  
 (◆: 25 MPa, ●: 35 MPa)

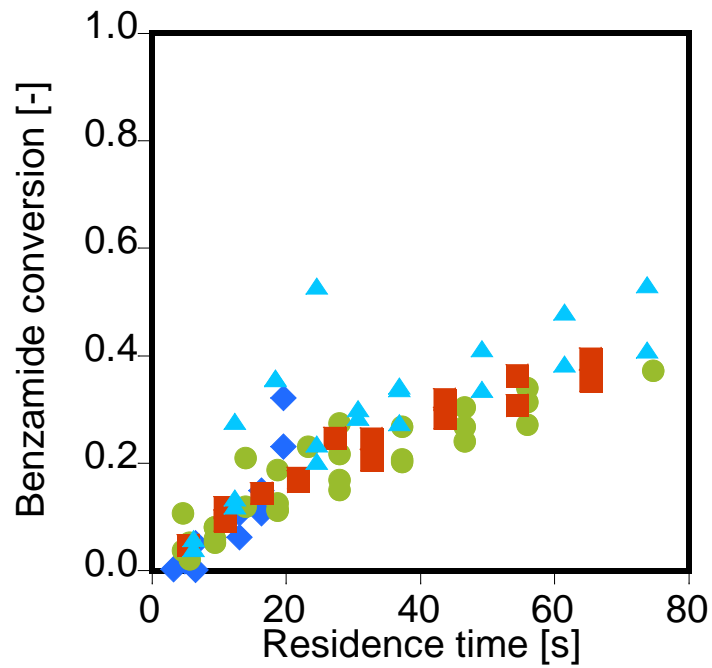


Figure 3-33 S/V 比 = 8 における圧力ごとの反応率  
 (◆: 25 MPa, ●: 35 MPa, ■: 45 MPa, ▲: 65 MPa)



Figure 3-34 S/V 比 = 16 における圧力ごとの反応率  
 (◆: 25 MPa, ●: 35 MPa, ■: 45 MPa, ▲: 65 MPa)

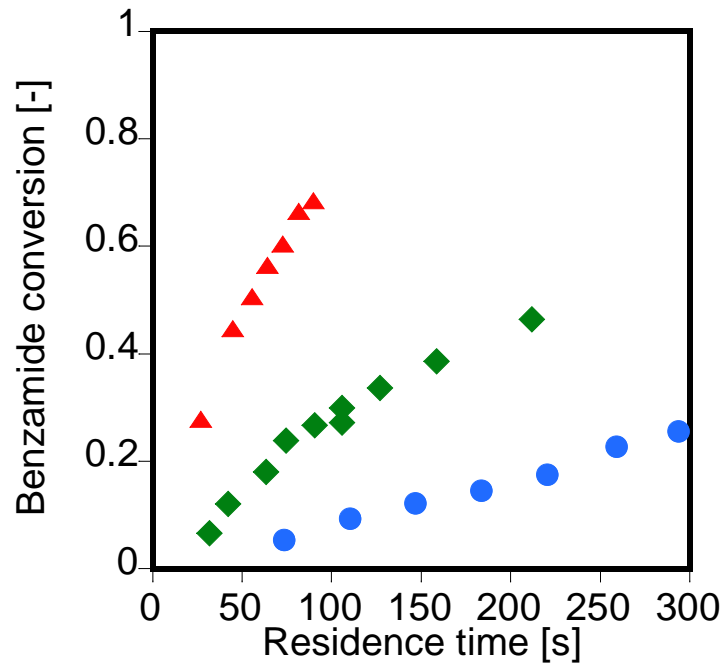


Figure 3-35 S/V 比 = 1.84 における温度ごとの反応率 (35 MPa)

(●: 350 °C, ◆: 400 °C, ▲: 450 °C)

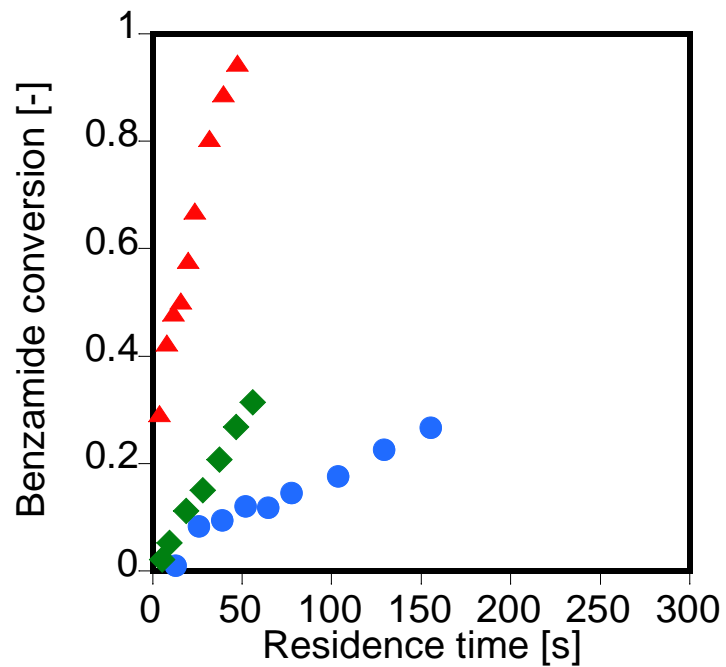


Figure 3-36 S/V 比 = 8 における温度ごとの反応率 (35 MPa)

(●: 350 °C, ◆: 400 °C, ▲: 450 °C)

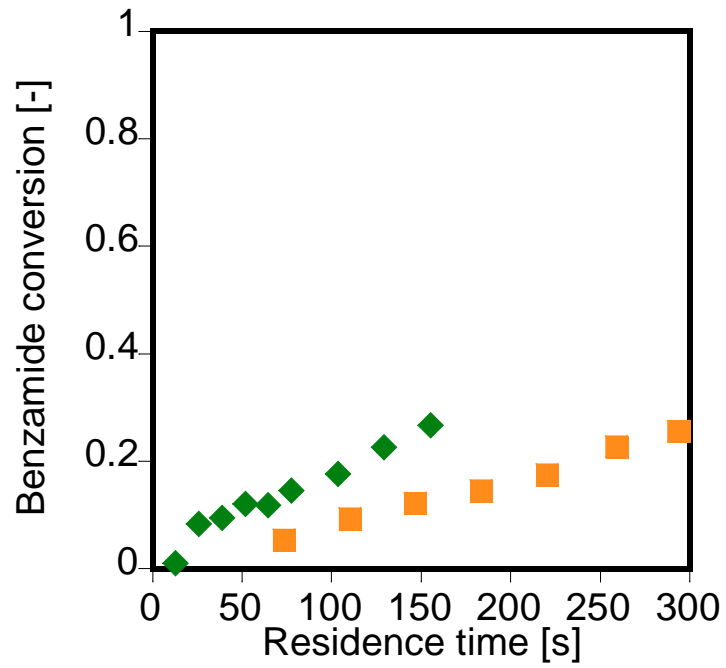


Figure 3-37 350 °C における S/V 比ごとの反応率

(■: S/V 比 = 1.84, ◆: S/V 比 = 8)

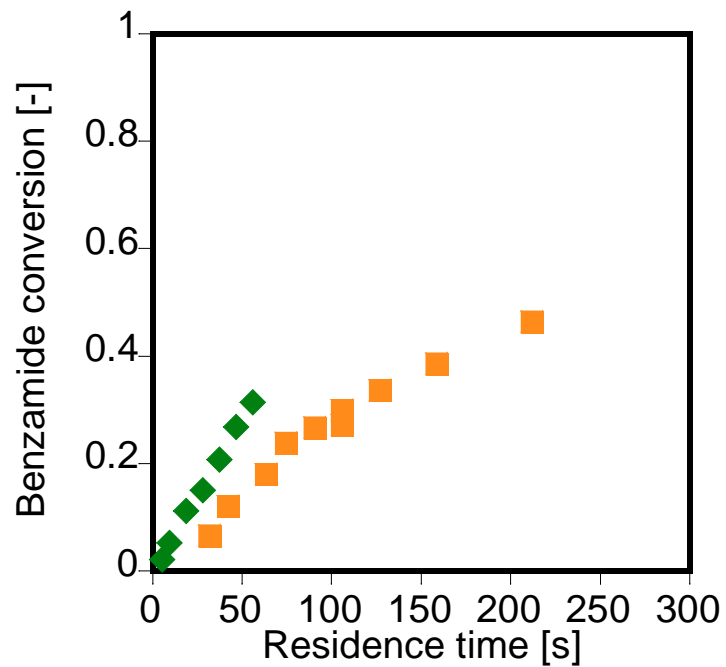


Figure 3-38 400 °C における S/V 比ごとの反応率

(■: S/V 比 = 1.84, ◆: S/V 比 = 8)

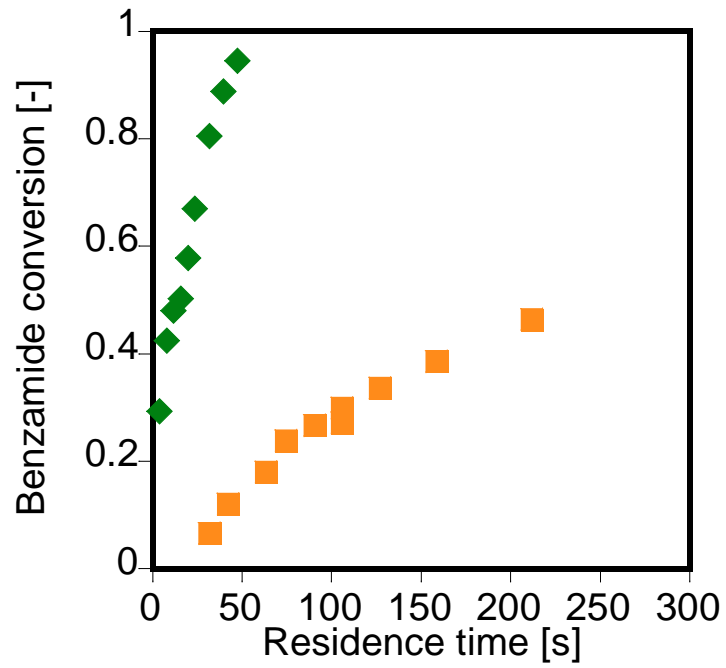


Figure 3-39 450 °C における S/V 比ごとの反応率

(■: S/V 比 = 1.84, ◆: S/V 比 = 8)

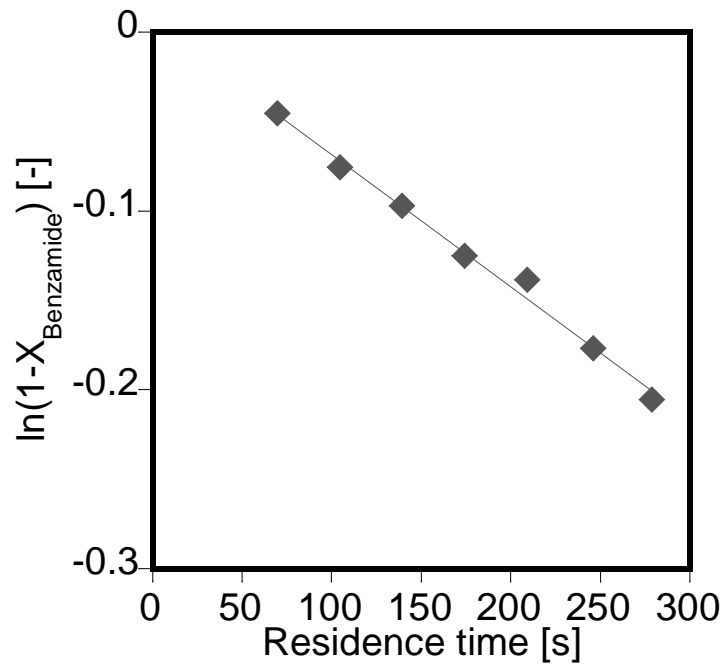


Figure 3-40 S/V 比 = 1.84、25 MPa、350 °C の擬一次プロット

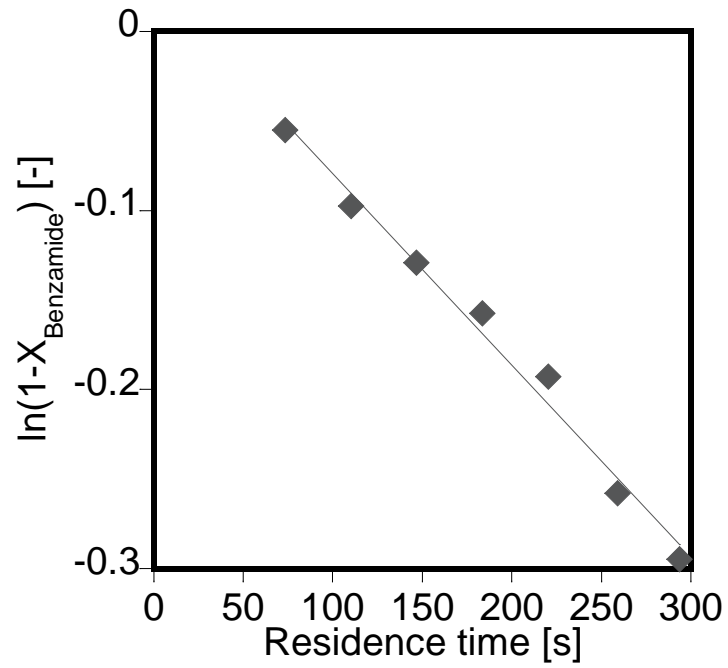


Figure 3-41 S/V 比 = 1.84、35 MPa、350 °C の擬一次プロット

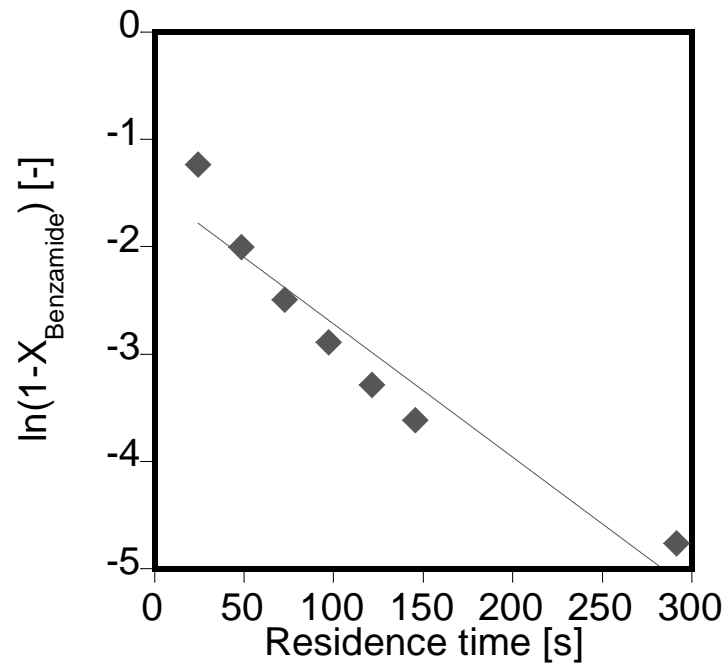


Figure 3-42 S/V 比 = 1.84、25 MPa、450 °C の擬一次プロット

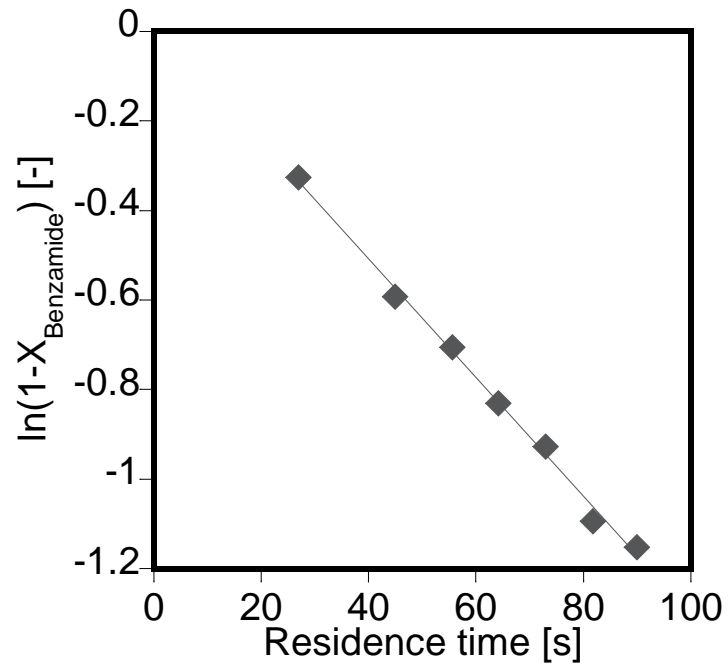


Figure 3-43 S/V 比 = 1.84、35 MPa、450 °C の擬一次プロット

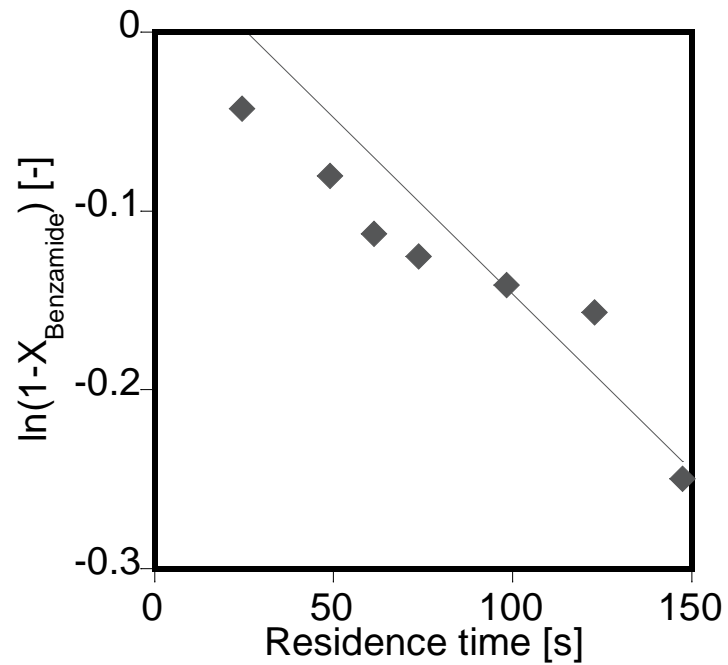


Figure 3-44 S/V 比 = 8、25 MPa、350 °C の擬一次プロット



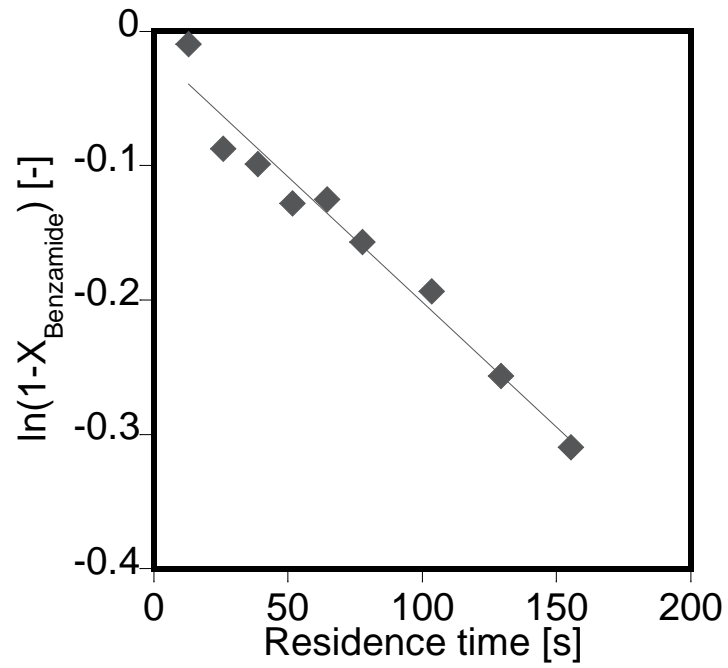


Figure 3-45 S/V 比 = 8、35 MPa、350 °C の擬一次プロット

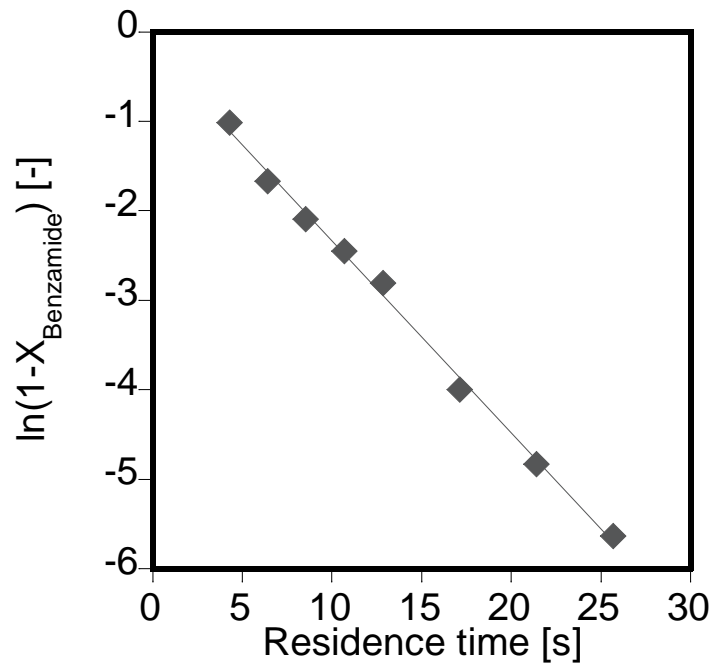


Figure 3-46 S/V 比 = 8、25 MPa、450 °C の擬一次プロット

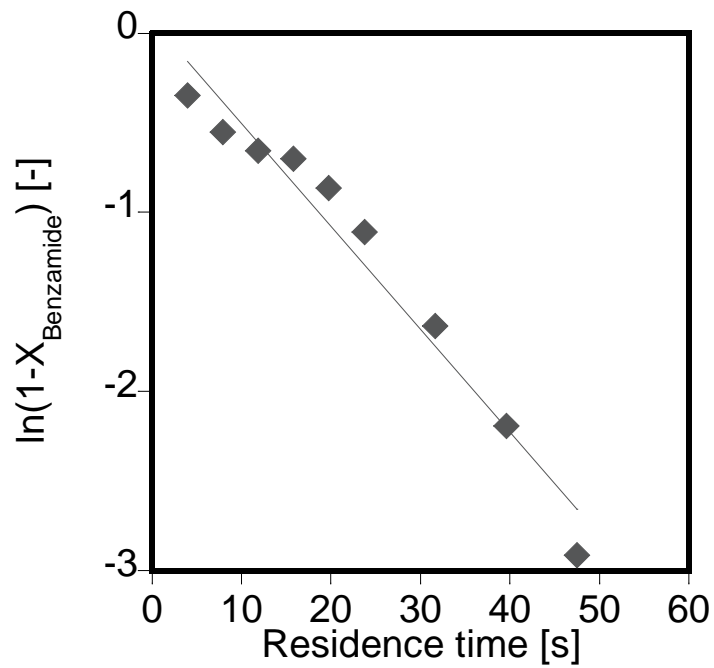


Figure 3-47 S/V 比 = 8、35 MPa、450 °C の擬一次プロット

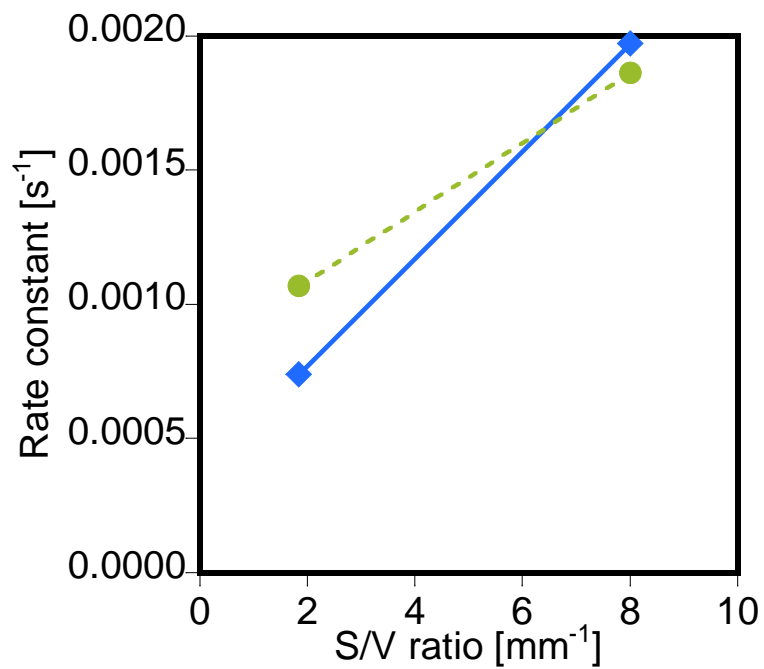


Figure 3-48 350 °C における S/V 比と反応速度定数の関係

(◆: 25 MPa, ●: 35 MPa)

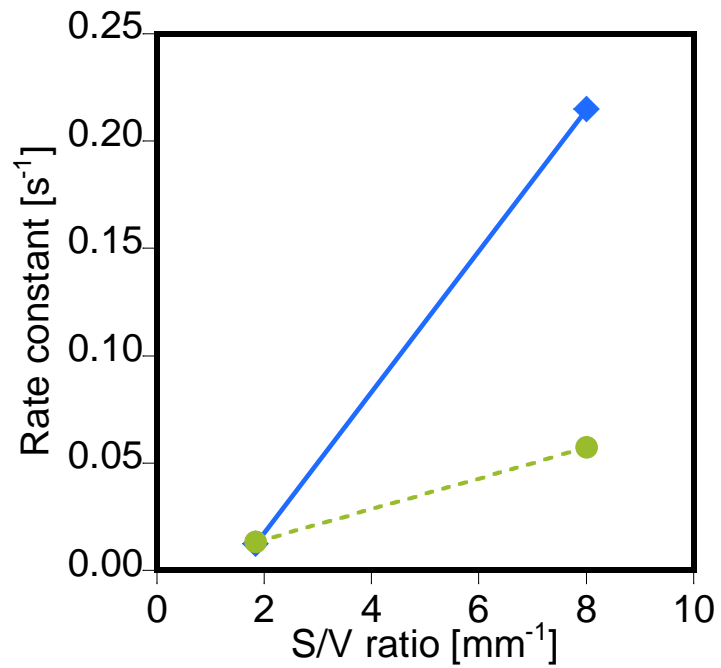


Figure 3-49 450 °C における S/V 比と反応速度定数の関係  
 (◆: 25 MPa, ●: 35 MPa)

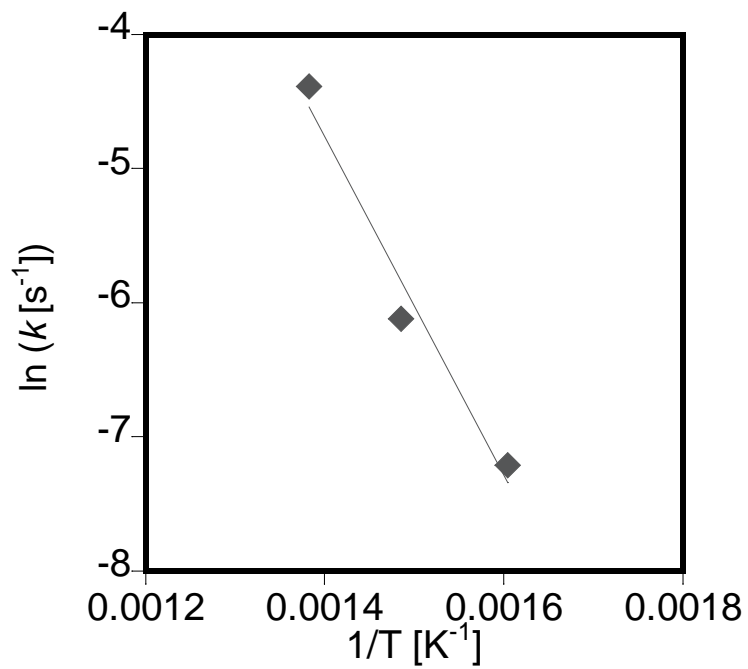


Figure 3-50 S/V = 1.84、25 MPa におけるアレニウスプロット

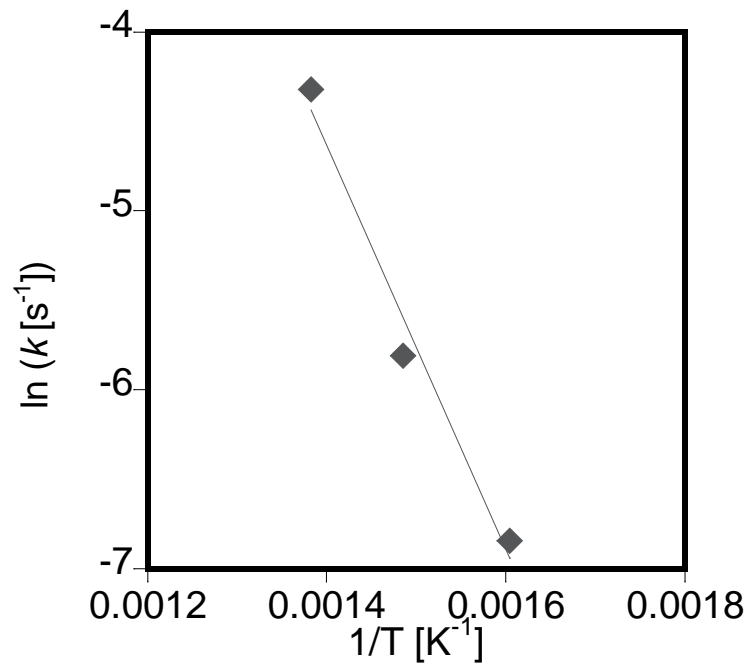


Figure 3-51  $S/V = 1.84$ , 35 MPa におけるアレニウスプロット

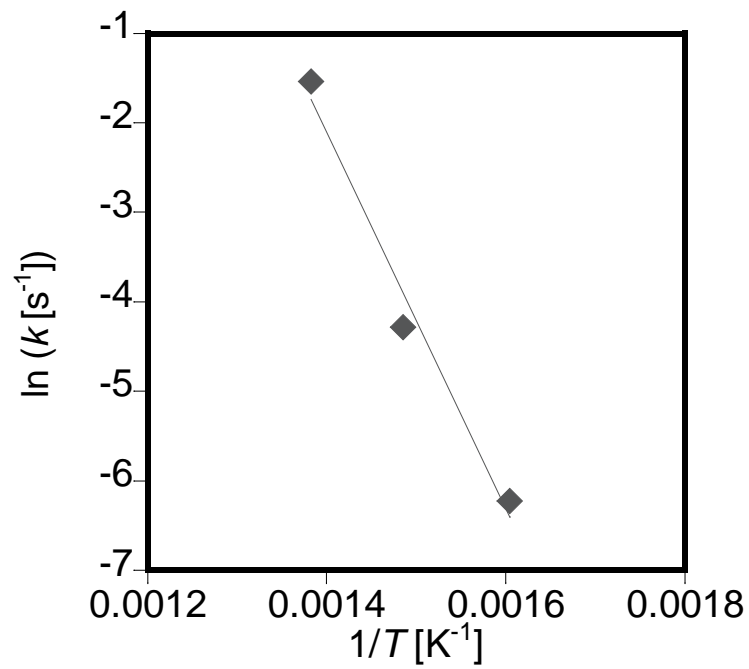


Figure 3-52  $S/V = 8$ , 25 MPa におけるアレニウスプロット

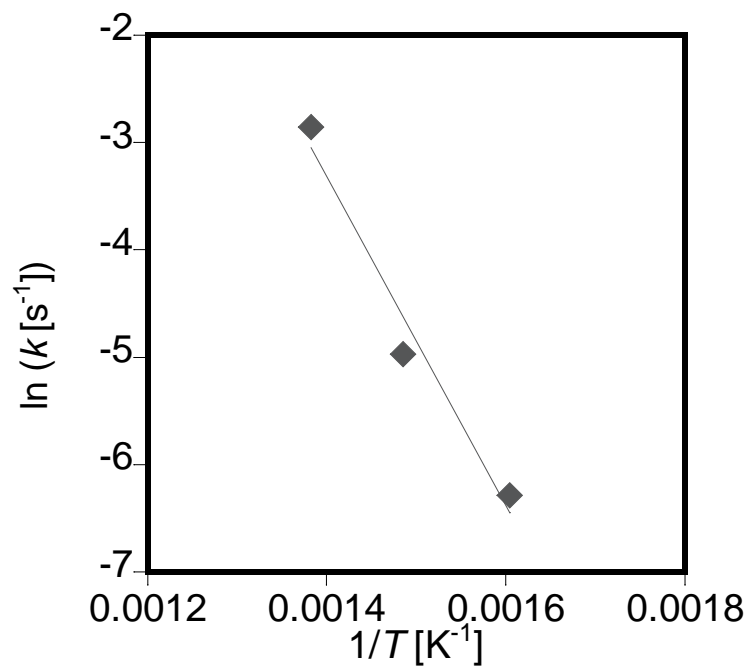


Figure 3-53 S/V = 8、35 MPa におけるアレニウスプロット

Table 3-1 擬一次プロットから求めた反応速度定数 (ベンズアミド)

S/V ratio [mm <sup>-1</sup> ]	k (25 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (35 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (45 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (65 MPa) [s <sup>-1</sup> ]
1.84	$2.4 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	-	-
4	$3.6 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	-	-
8	$1.7 \times 10^{-2}$	$5.9 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$6.9 \times 10^{-3}$
16	$3.2 \times 10^{-2}$	$7.4 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$

Table 3-2 擬一次プロットから求めた各温度の反応速度定数 (ベンズアミド)

S/V ratio [mm <sup>-1</sup> ]	k (350 °C) [s <sup>-1</sup> ]	k (400 °C) [s <sup>-1</sup> ]	k (450 °C) [s <sup>-1</sup> ]
1.84	$1.1 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$
8	$1.9 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$5.7 \times 10^{-2}$

## 4 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの加水分解反応

### 4.1.1 S/V 比依存性

反応器表面が、3,5-ジヒドロキシベンズアミドの分解速度に影響するかを調べるため、温度および圧力を一定とした実験から、3,5-ジヒドロキシベンズアミドの加水分解反応の S/V 依存性を検討した。実験条件を以下に示す。

温度:	400 °C
圧力:	25 MPa ( $1.67 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$1.03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
使用反応管	S/V = 1.84, 4, 8, 16 $\text{mm}^{-1}$

3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率を **Figure 4-1** に示す。また、このデータを各 S/V 比について擬一次プロットした結果を **Figure 4-2 ~ 4-5** に示す。S/V 比が増大すると、反応速度も増大するという傾向は、同条件で実験を行ったベンズアミドに反応率 (**Figure 4-1**) と同様な傾向を示した。また、**Figure 4-5** での擬一次プロットはあまり直線となっていない。この原因は、S/V 比 = 16 での 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率が急速に反応し、反応率が 1 (すべての 3,5-ジヒドロキシベンズアミドが反応した) という点まで、入れて計算したために起こったと考えられる。そのため、反応率が 0.9 以下の反応率から擬一次プロットを取り直した図を **Figure 4-6** に示す。プロットの点数は減ったが、反応率が 0.9 以上のものまで含まれると、擬一次プロットから求める反応速度に誤差が起きやすくなる可能性があると考えられる。真の反応速度を求めるためには、反応率にも気をつける必要があると示唆された。

速度定数を擬一次プロットの直線の傾きから算出した。その速度定数を **Table 4-1** に示す。なお、S/V = 16 の速度定数は前述した理由から **Figure 4-6** から算出した数値を載せた。”“については実験データ無しである。S/V 比の増加とともに速度定数は上昇し、既往の報告[13]–[15] (超臨界水酸化条件) と同傾向が一致した。

また、S/V 比と速度定数の関係を **Figure 4-7** に示す。S/V 比の増加とともに反応速度も増加していることから、S/V 比依存性があると考えられる。

3,5-ジヒドロキシベンズアミド加水分解反応の反応生成物は、3,5-ジヒドロキシベンズアミド安息香酸とアンモニアである。反応物と生成物の収率を **Figure 4-8 ~ 4-11** に、物質収支を **Figure 4-12** に示す。この物質収支は S/V 比 1.84 ~16 までのすべてのデータをプロットしている。S/V 比に関わらず、炭素収支および窒素収支はほぼ 1 を示した。

以上の検討より、反応生成物は 3,5-安息香酸ジヒドロキシベンズアミドとアンモニアのみが生成していると考えられる。

#### 4.1.2 圧力と S/V 比依存性

S/V 比依存性の傾向を、前項より、高圧の 35, 45, 65 MPa ( $4.75 \times 10^2$ ,  $5.54 \times 10^2$ ,  $6.26 \times 10^2$  kg/m<sup>3</sup>) で検討した。その他の実験条件は前項と同じである。ただし、45, 65 MPa については実験装置上の耐圧限界を超えているため、S/V 比 = 1.84, 4 の条件では実験を行っていない。

35 ~ 65 MPa の 3,5-ジヒドロキシベンズアミド反応率を **Figure 4-13 ~ 4-15** に示す。35MPa の場合、S/V 比が増加するとともに、反応率も上昇するという傾向がみられ、25 MPa と同様であった。すべての圧力において、S/V 比 = 8, 16 の反応速度はほとんど同様であることを示した。

また、S/V 比と速度定数の関係を 25 MPa と比較する形で、**Figure 4-16** に示す。25 MPa は、35 MPa 以上の高圧よりも傾きが大きい。これらの検討からもベンズアミド同様に考えられる反応機構は、不均一反応 (表面反応) と均一反応の 2 つが挙げられる。

SUS316 材質の反応管について、S/V 比と反応速度定数が正の相関を示す原因には、反応管表面が反応を触媒する効果 (表面効果) と、反応管表面から金属が溶出したことによる



均一相 (バルク) における触媒効果の 2 つの影響が考えられる。後者の可能性について検討するために、反応後溶液中の金属イオン濃度に関して測定を行った。測定対象の金属は **Table 2-2** より、SUS316 に含有する Fe、Cr、Ni、Mo、Mn の 5 つを分析した。測定は、ICP-MS にて行った。測定結果を **Figure 4-17 ~ 4-21** に示す。

最も多く溶出した金属は、Mo イオンであり 0.08 ppm 程度であった。また、Fe イオンも 0.05 ppm であり、触媒作用があると言われている Cr イオンでは 2 ppb であった。さらに、反応速度と溶出量にも明確な相関はなかったことから、3,5-ジヒドロキシベンズアミドの加水分解反応でも金属の溶出は無いと言えるだろう。

また、25MPa との比較の形で各 S/V 比ごとの反応率を **Figure 4-22 ~ 4-25** に示す。ベンズアミドとは異なり、すべての S/V 比について 25 MPa の反応率が最も高く、反応速度が大きいことが示された。

#### 4.1.3 二次分解の可能性

本節では、3,5-ジヒドロキシベンズアミド加水分解反応において、二次分解が確認された。ここでは、デルプロットという手法[43]を用いて、二次分解反応が起こる傾向について検討した。ベンズアミドの加水分解では物質収支はほぼ 1 だったため、二次分解は確認できなかった。

##### ・デルプロット[43]

デルプロットとは、横軸を転化率 (今回は 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの転化率)、縦軸を生成物の選択率 (今回は 3,5-ジヒドロキシ安息香酸の選択率) でグラフ化した図のことである。例に S/V 比 = 1.84、25 MPa のデルプロットを **Figure 4-26** に示す。このとき、プロットが、右肩下がりであれば反応は逐次反応 (二次分解) しているという意味になり、転化率に沿って一定であれば、逐次反応はしないということである。

前節で行ってきたすべて条件についての反応物と生成物を **Figure 4-26 ~ 4-37** に示す。す

すべての S/V 比において、35 MPa 以上になると転化率に対してプロットが右肩下がりの傾向になった。このことから、35 MPa 以上では二次分解が起きている可能性が考えられる。また、S/V 比 = 16 のみ 25 MPa についても同様な傾向が見られた。

しかし、ベンズアミドではこのような傾向は見られず、プロットは転化率に沿って一定であった。この原因として、置換基効果の可能性もある。一般的に、3,5-ジヒドロキシベンズアミドに直接結合している O は共有電子対を持つため、共鳴効果が生まれる。これによって、芳香環の電子密度が高まり、反応性が上がると考えられる。

本研究では二次生成物の同定には至っていないため、生成物については議論の余地がある。

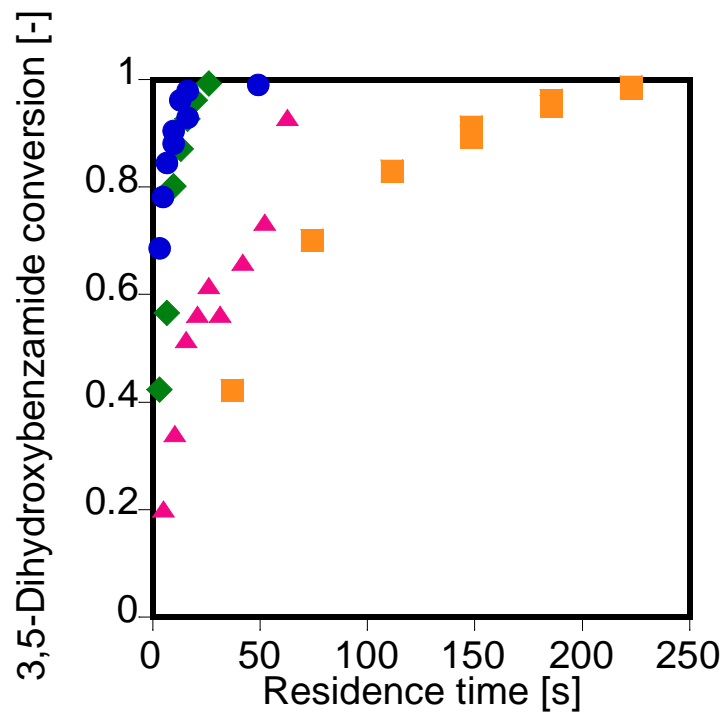


Figure 4-1 各 S/V 比ごとの 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率 (25 MPa)

(□: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

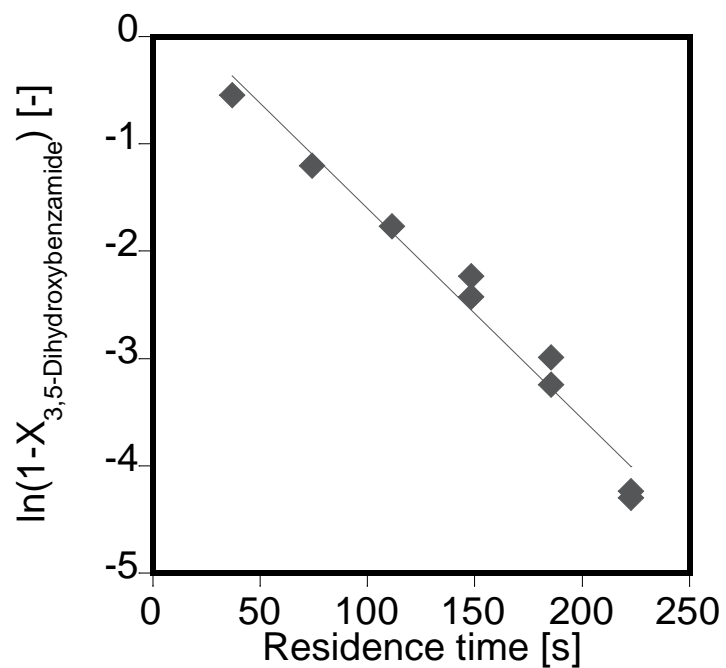


Figure 4-2 S/V 比 = 1.84、25 MPa、400 °C の擬一次プロット

(3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

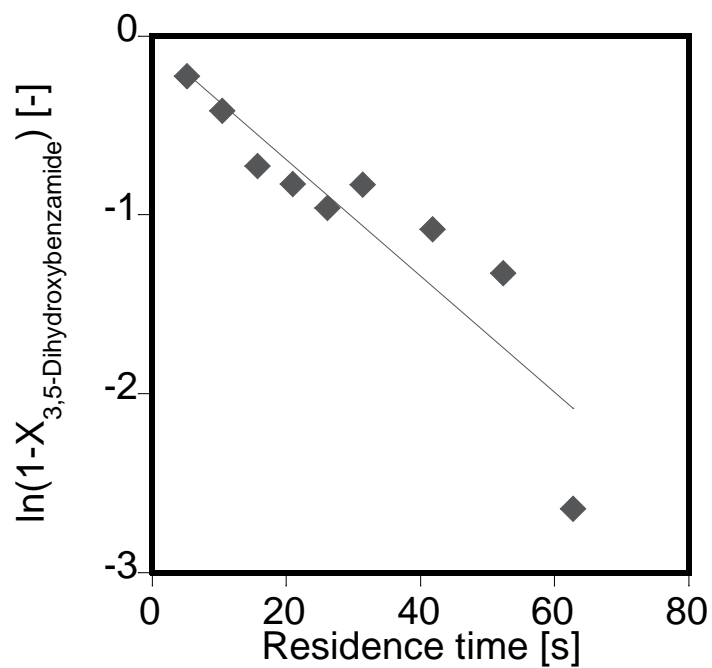


Figure 4-3 S/V 比 = 4、25 MPa、400 °C の擬一次プロット  
(3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

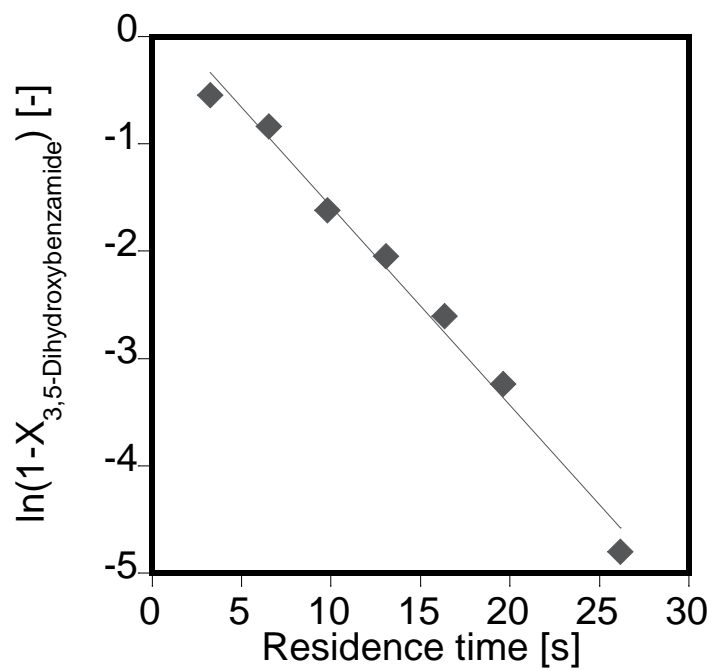


Figure 4-4 S/V 比 = 8、25 MPa、400 °C の擬一次プロット  
(3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

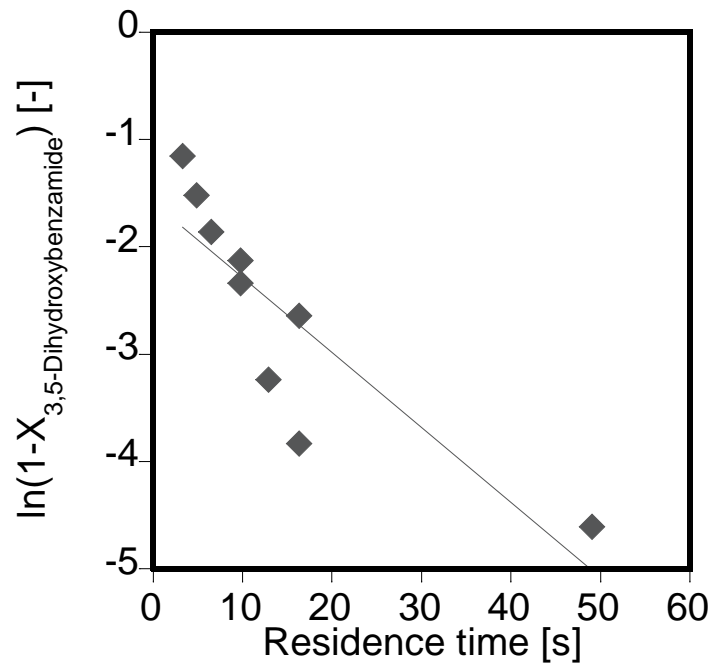


Figure 4-5 S/V 比 = 16、25 MPa、400 °C の擬一次プロット  
(3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

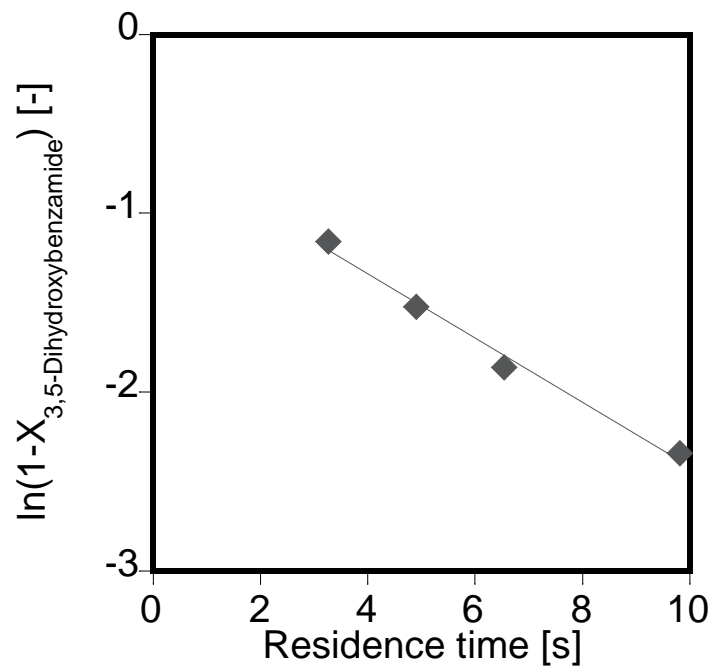


Figure 4-6 S/V 比 = 16、25 MPa、400 °C の擬一次プロット (X=0.9 以下)  
(3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

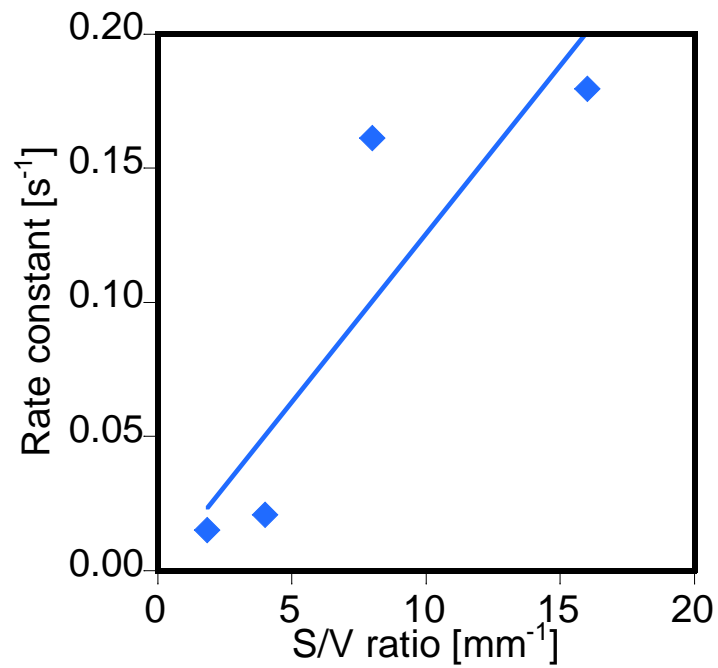


Figure 4-7 25 MPa における S/V 比と擬一次速度定数の関係  
(3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

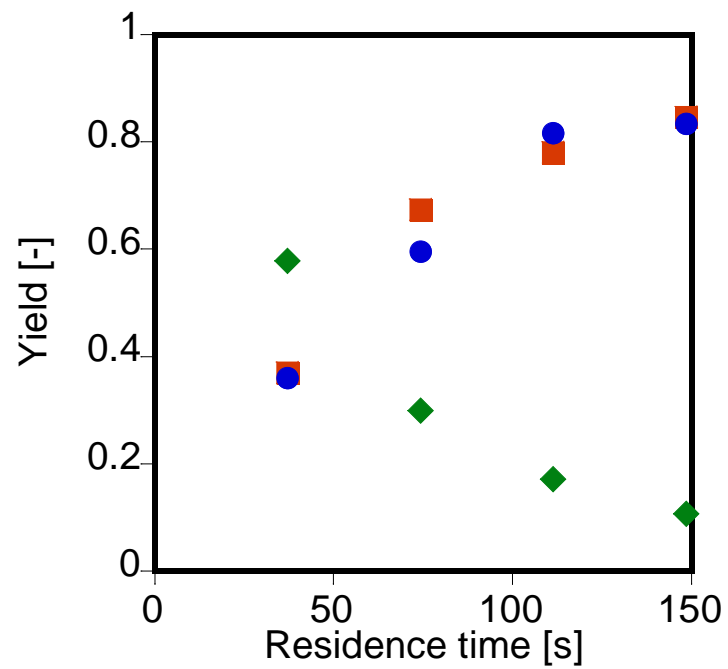


Figure 4-8 S/V 比 = 1.84、25 MPa の反応物と生成物の収率  
(◆: 3,5-Dihydroxybenzamide, ■: 3,5-Dihydroxybenzoic acid, ●: Ammonia)

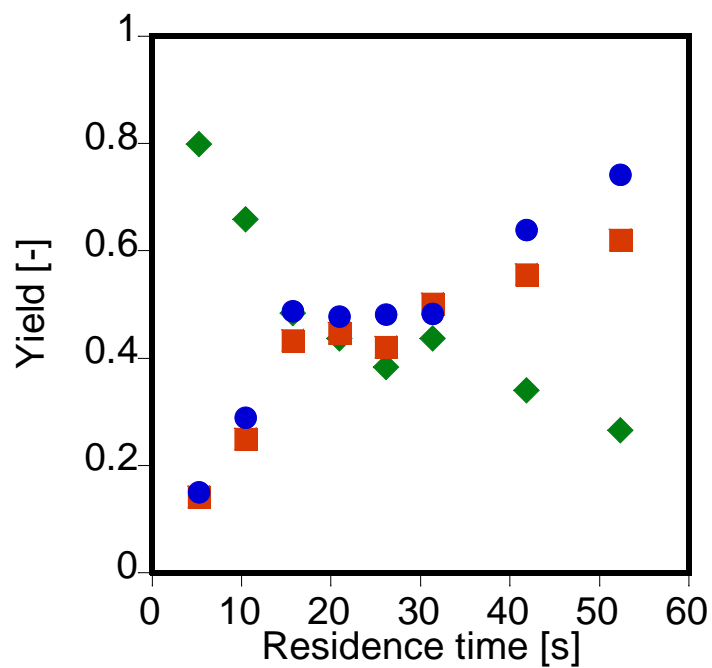


Figure 4-9 S/V 比 = 4、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: 3,5-Dihydroxybenzamide, ■: 3,5-Dihydroxybenzoic acid, ●: Ammonia)

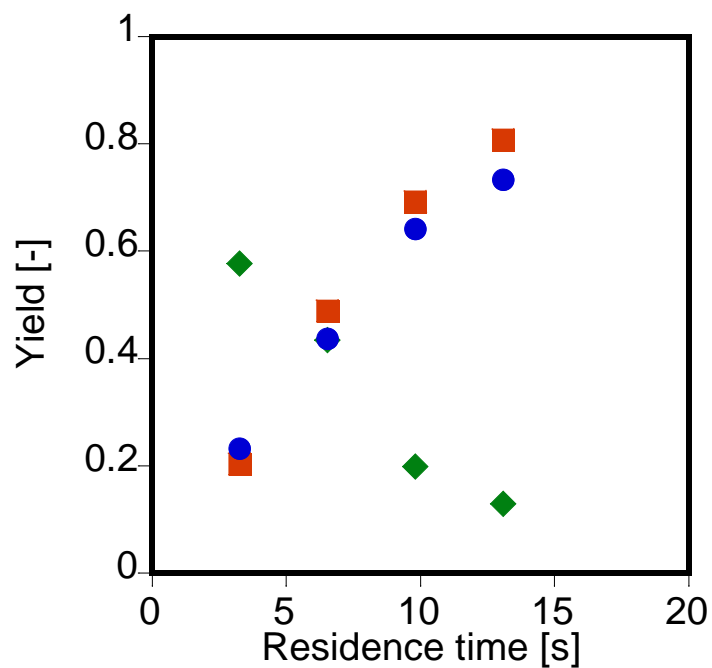


Figure 4-10 S/V 比 = 8、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: 3,5-Dihydroxybenzamide, ■: 3,5-Dihydroxybenzoic acid, ●: Ammonia)

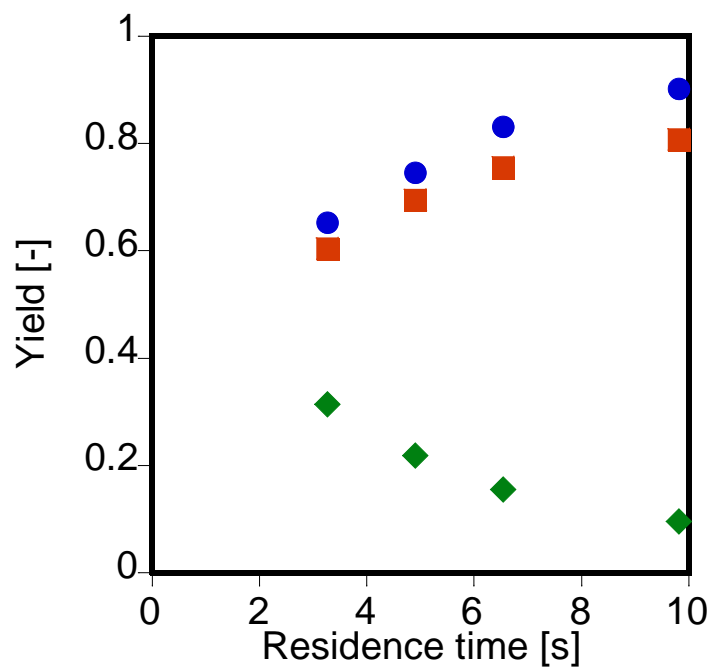


Figure 4-11 S/V 比 = 16、25 MPa の反応物と生成物の収率

(◆: 3,5-Dihydroxybenzamide, ■: 3,5-Dihydroxybenzoic acid, ●: Ammonia)

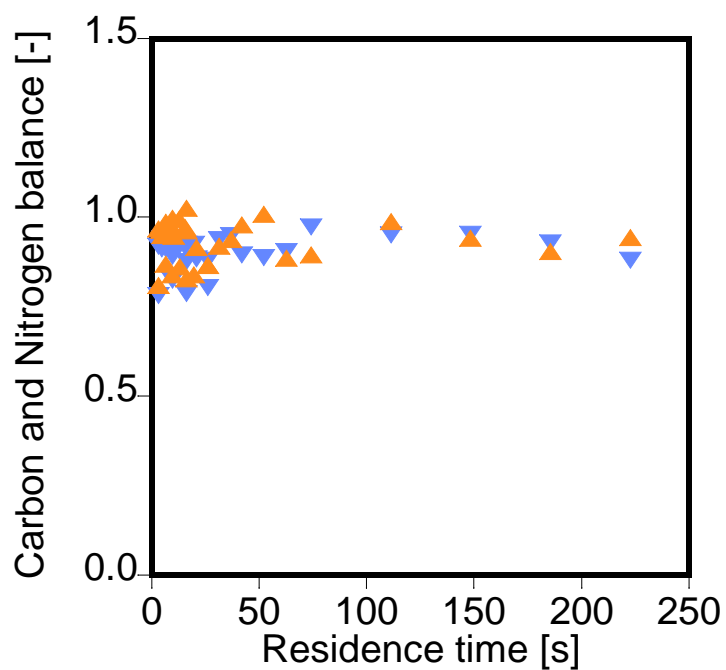


Figure 4-12 25 MPa における炭素収支と窒素収支

(▼: 炭素収支、▲: 窒素収支)



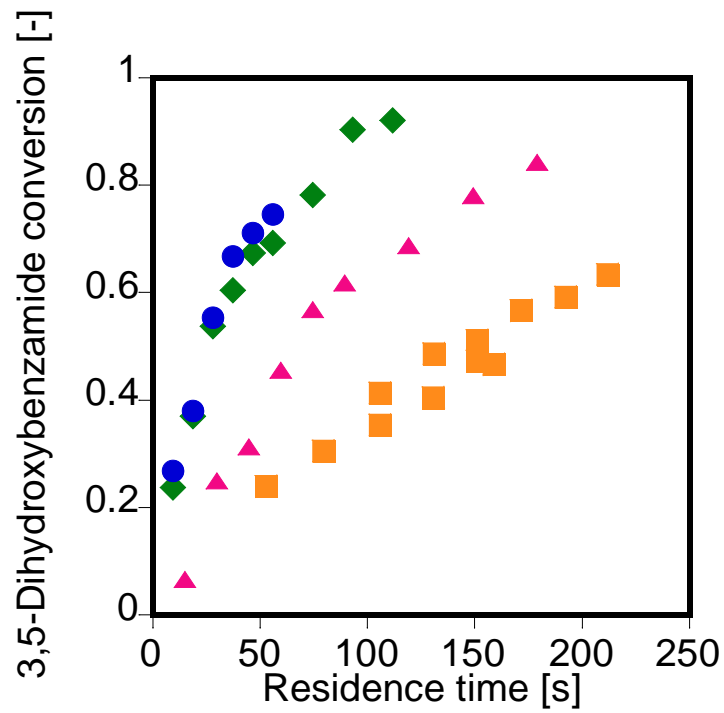


Figure 4-13 各 S/V 比ごとの 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率 (35 MPa)

(□: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

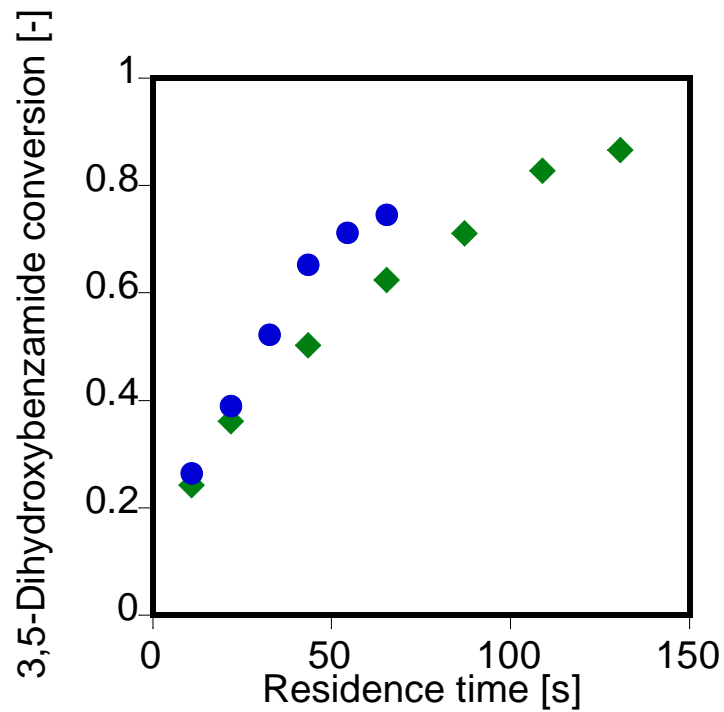


Figure 4-14 各 S/V 比ごとの 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率 (45 MPa)

(◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

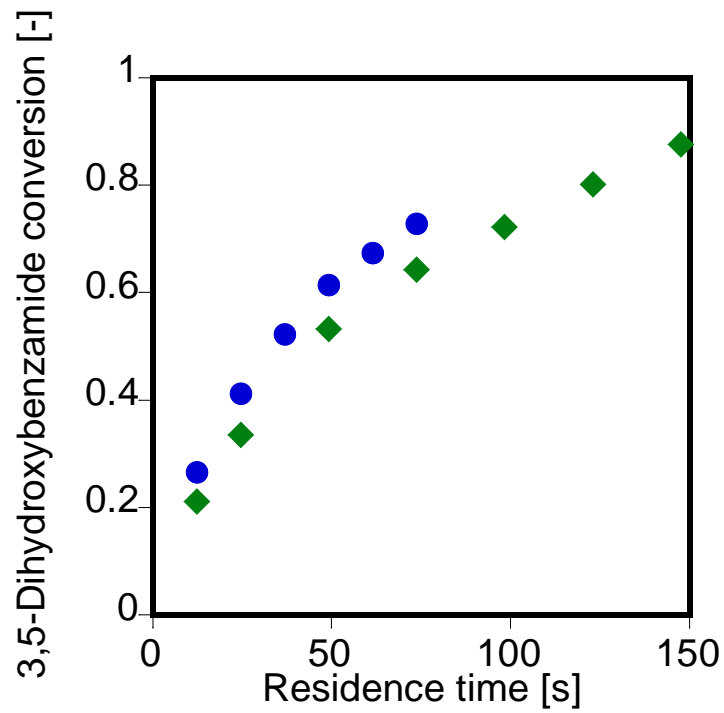


Figure 4-15 各 S/V 比ごとの 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率 (45 MPa)

(◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

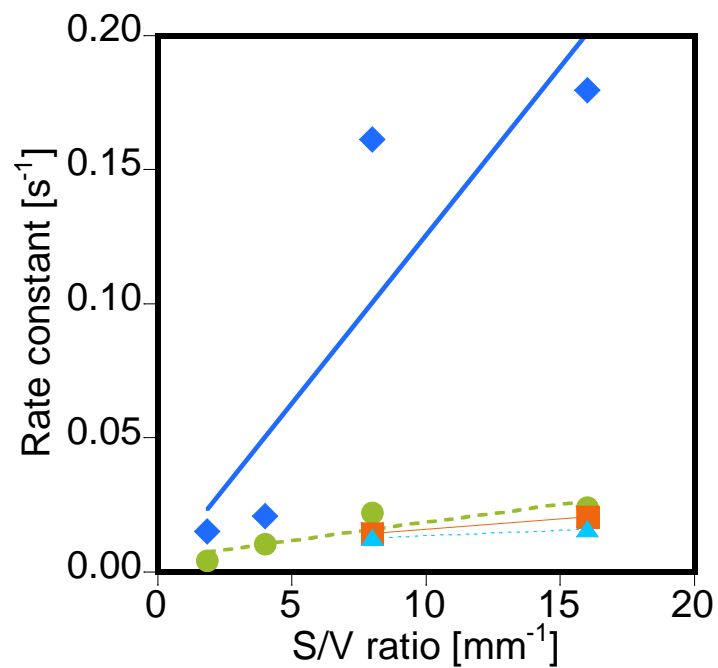


Figure 4-16 S/V 比と擬一次速度定数の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: S/V 比 = 1.84, ●: S/V 比 = 4, ■: S/V 比 = 8, ▲: S/V 比 = 16)

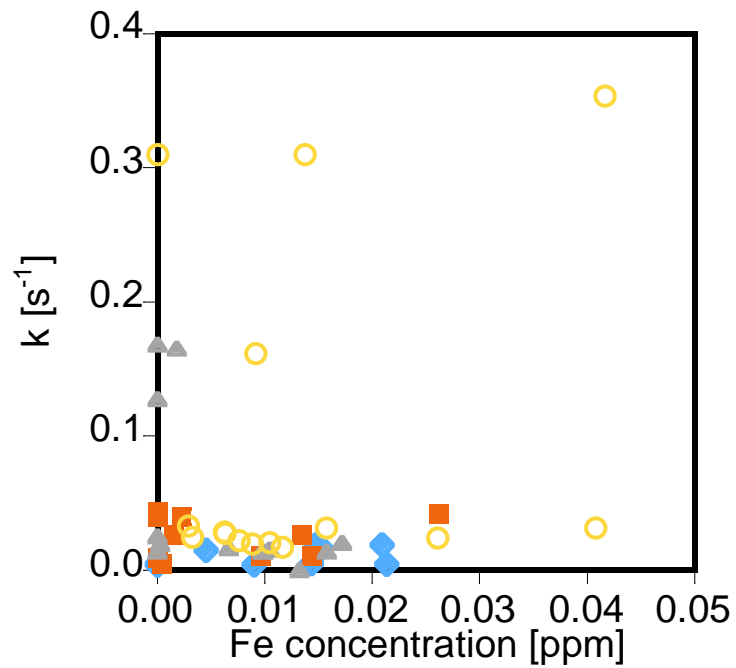


Figure 4-17 反応速度と Fe 濃度の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

( $\blacklozenge$ : S/V 比 = 1.84,  $\blacksquare$ : S/V 比 = 4,  $\blacktriangle$ : S/V 比 = 8,  $\bigcirc$ : S/V 比 = 16)

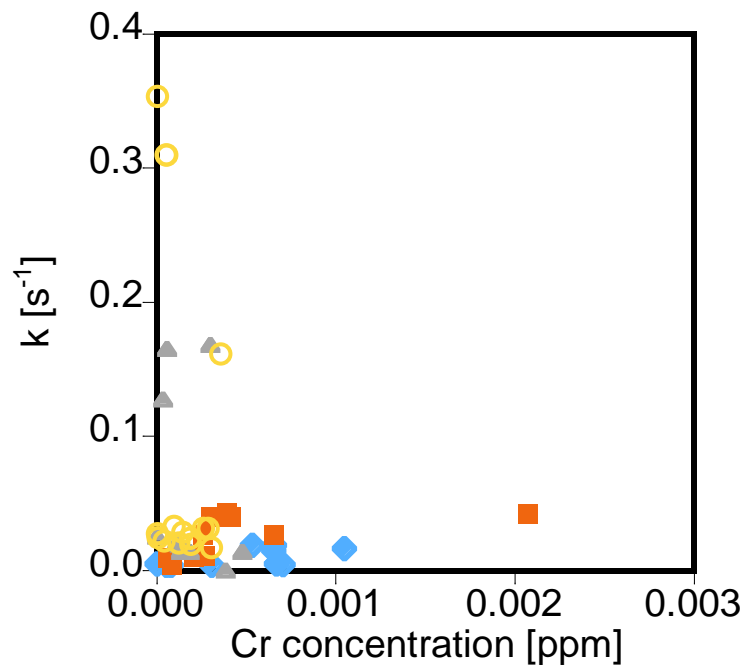


Figure 4-18 反応速度と Cr 濃度の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

( $\blacklozenge$ : S/V 比 = 1.84,  $\blacksquare$ : S/V 比 = 4,  $\blacktriangle$ : S/V 比 = 8,  $\bigcirc$ : S/V 比 = 16)

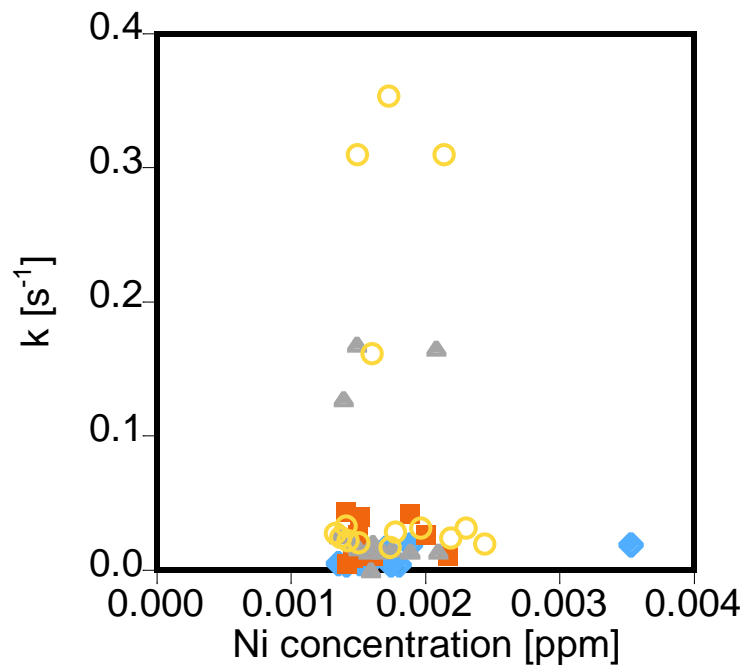


Figure 4-19 反応速度と Ni 濃度の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8, ○: S/V 比 = 16)

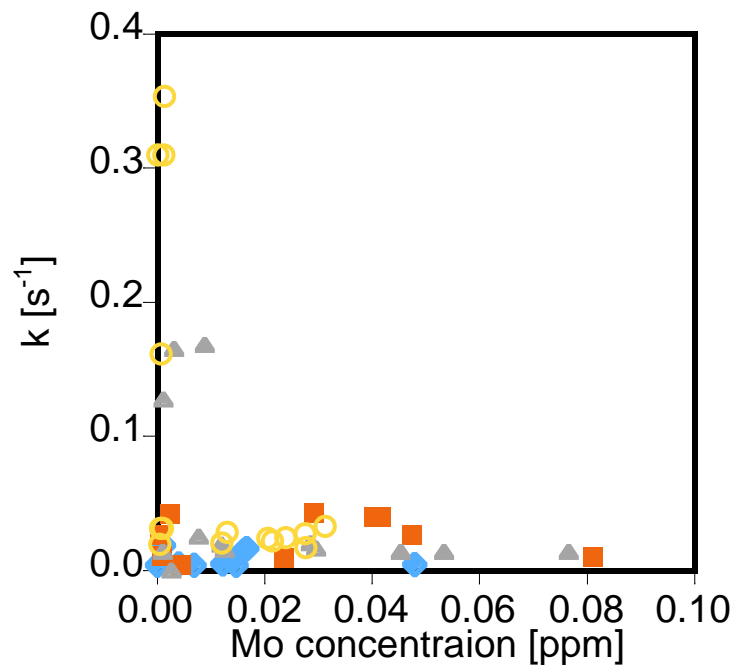


Figure 4-20 反応速度と Mo 濃度の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8, ○: S/V 比 = 16)

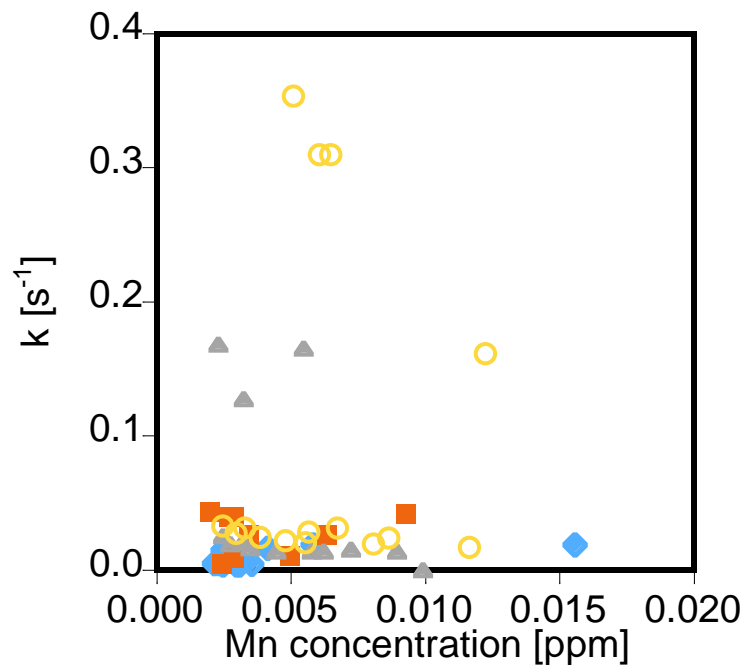


Figure 4-21 反応速度と Mn 濃度の関係 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: S/V 比 = 1.84, ■: S/V 比 = 4, ▲: S/V 比 = 8, ○: S/V 比 = 16)

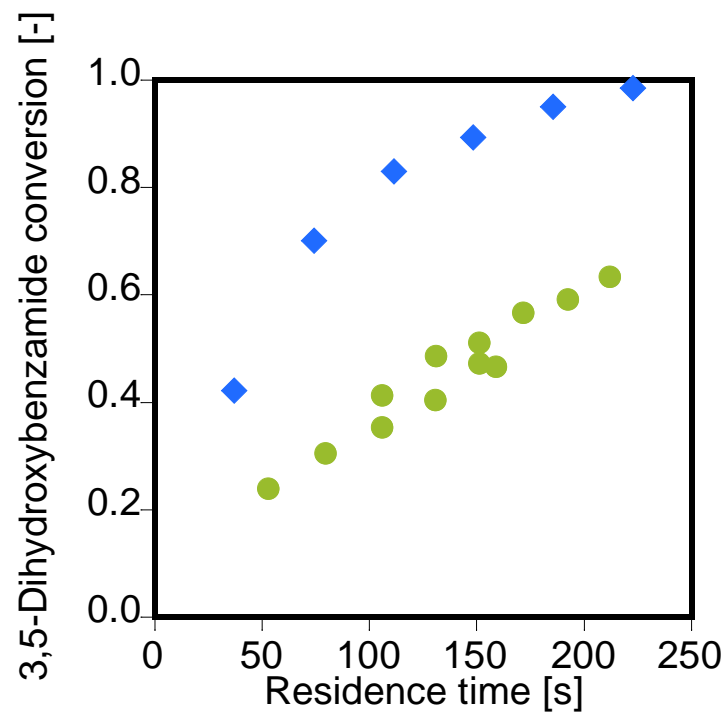


Figure 4-22 S/V 比 = 1.84 における圧力ごとの反応率 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: 25 MPa, ●: 35 MPa)

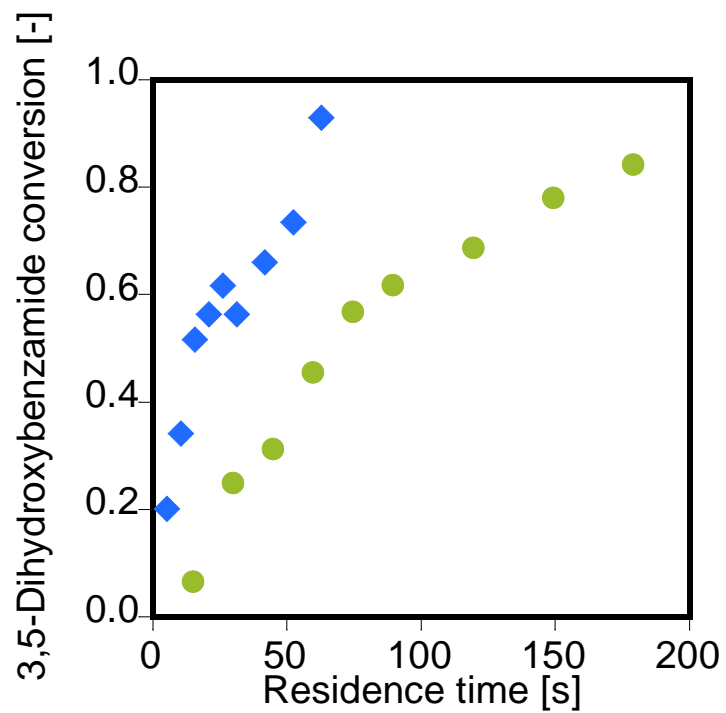


Figure 4-23 S/V 比 = 4 における圧力ごとの反応率 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: 25 MPa, ●: 35 MPa)

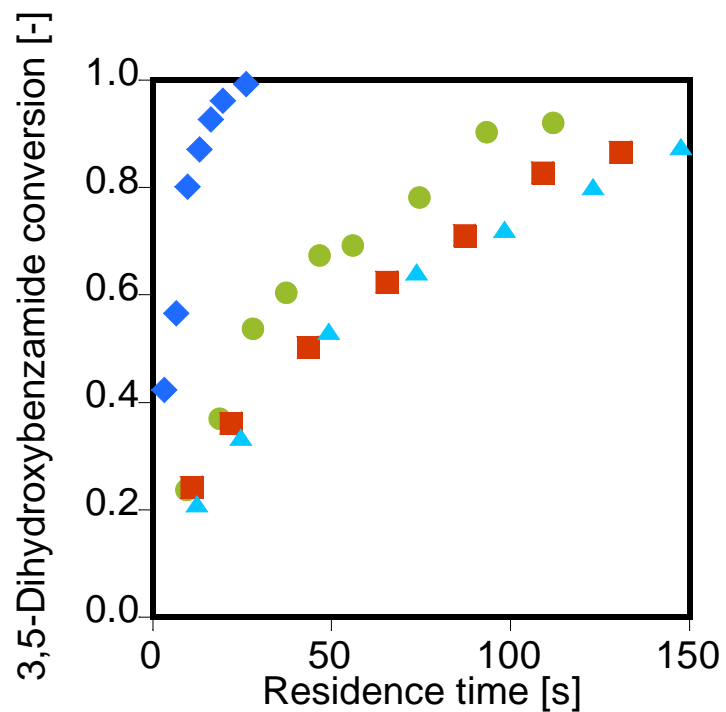


Figure 4-24 S/V 比 = 8 における圧力ごとの反応率 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: 25 MPa, ●: 35 MPa, ■: 45 MPa, ▲: 65 MPa)

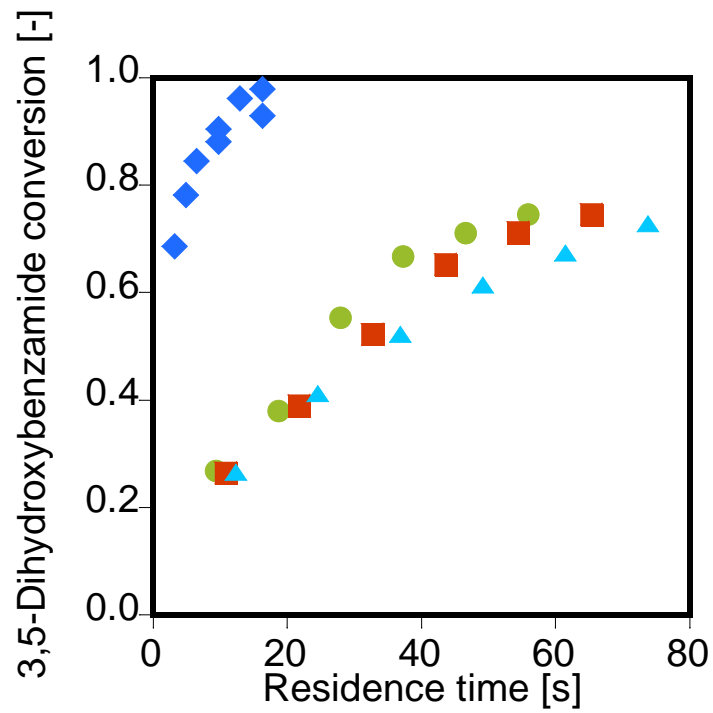


Figure 4-25 S/V 比 = 16 における圧力ごとの反応率 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

(◆: 25 MPa, ●: 35 MPa, ■: 45 MPa, ▲: 65 MPa)

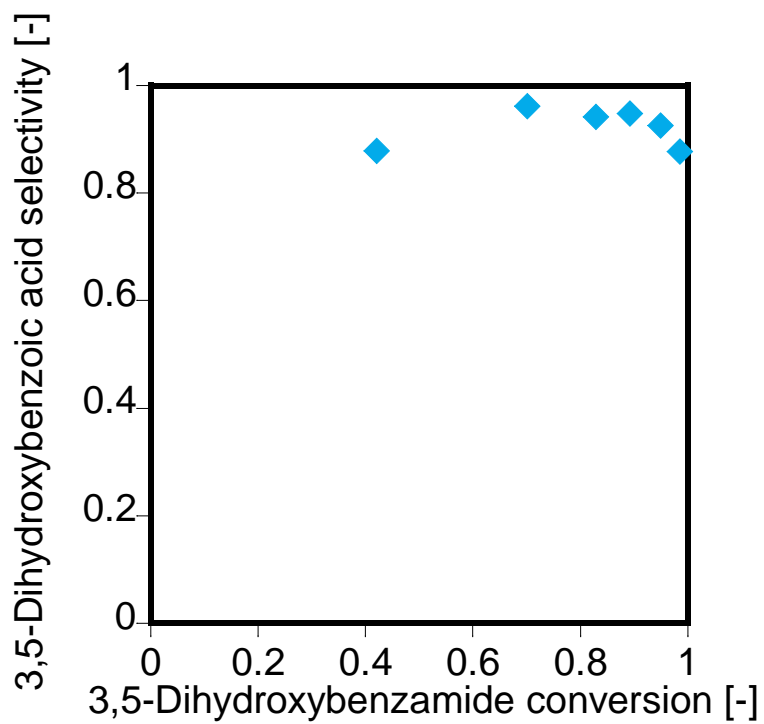


Figure 4-26 S/V 比 = 1.84、25 MPa のデルプロット

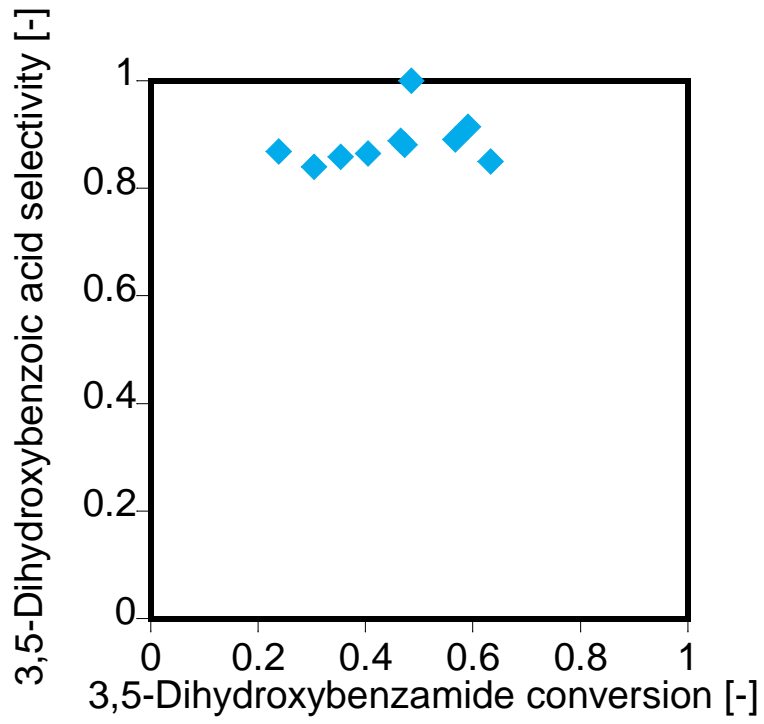


Figure 4-27 S/V 比 = 1.84、35 MPa のデルプロット

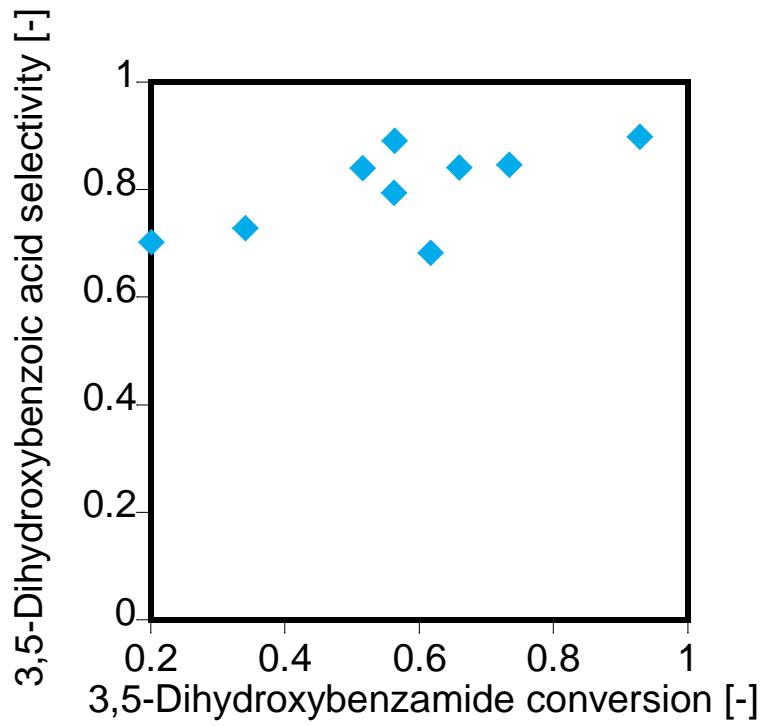


Figure 4-28 S/V 比 = 4、25 MPa のデルプロット



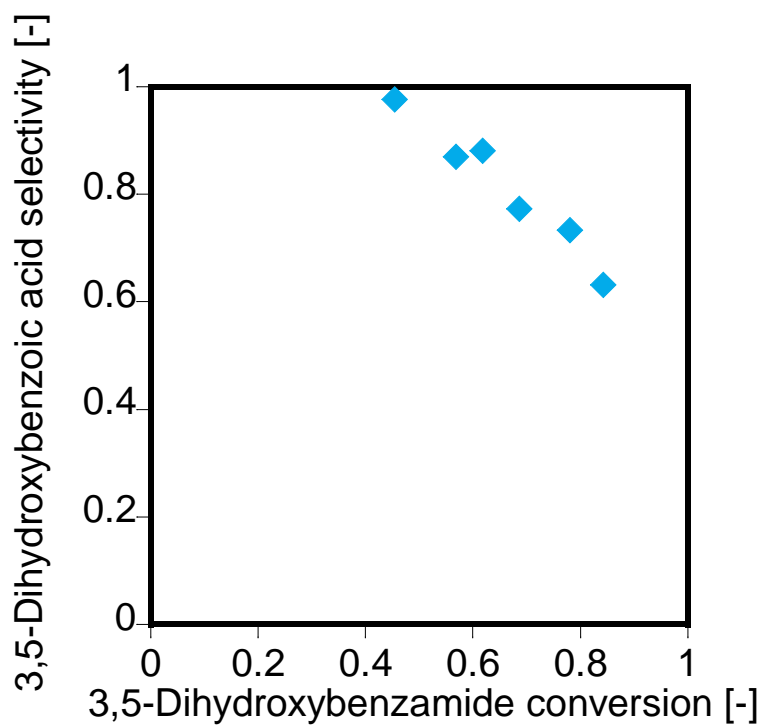


Figure 4-29 S/V 比 = 4、35 MPa のデルプロット

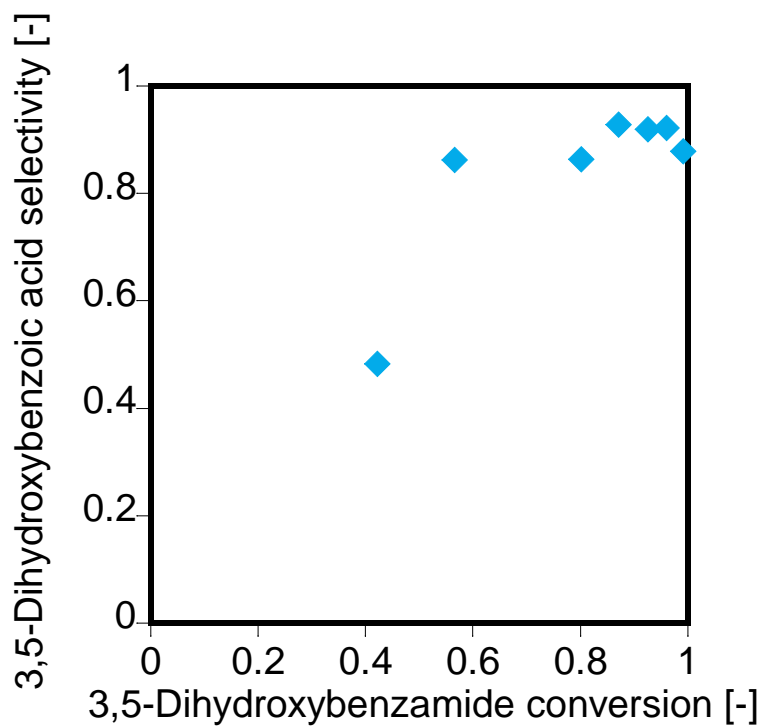


Figure 4-30 S/V 比 = 8、25 MPa のデルプロット

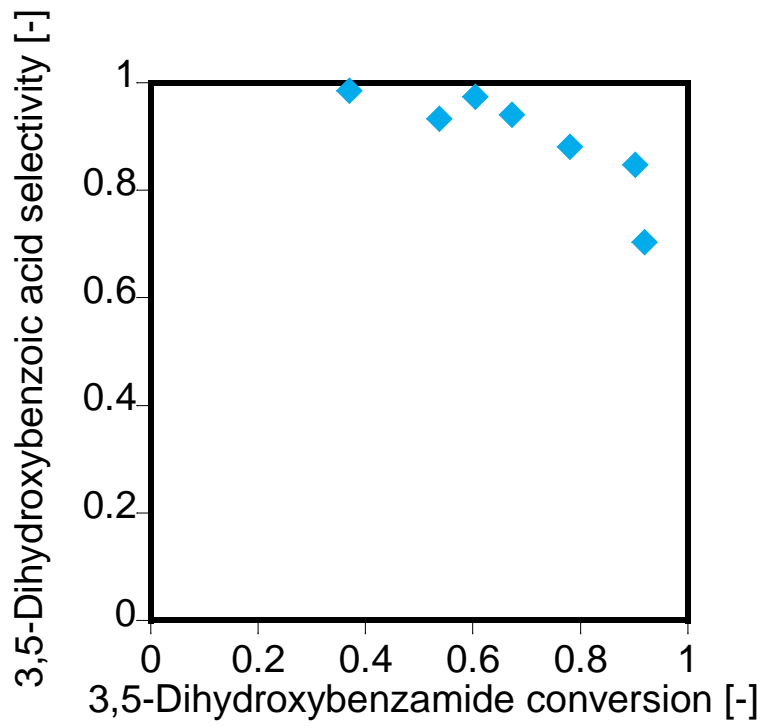


Figure 4-31 S/V 比 = 8、35 MPa のデルプロット

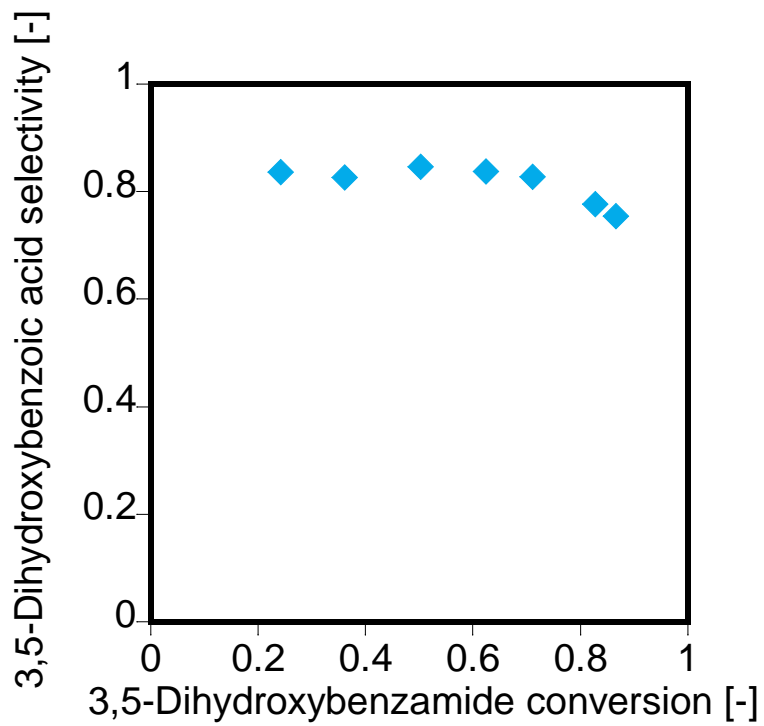


Figure 4-32 S/V 比 = 8、45 MPa のデルプロット

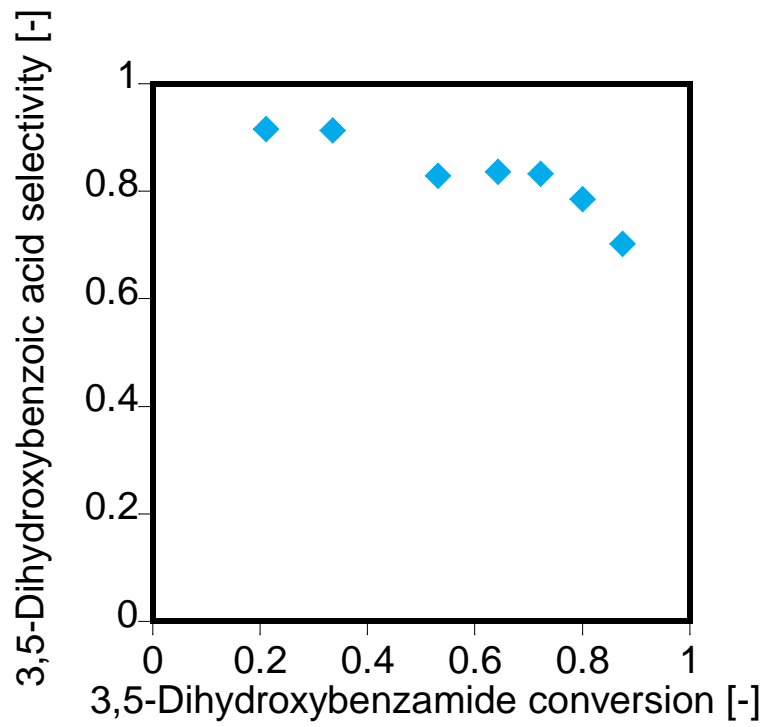


Figure 4-33 S/V 比 = 8、65 MPa のデルプロット

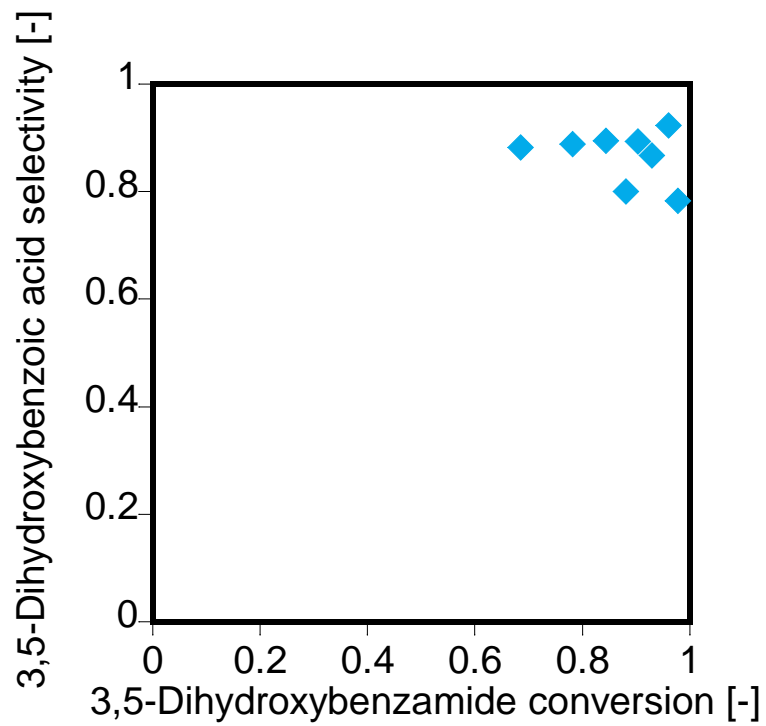


Figure 4-34 S/V 比 = 16、25 MPa のデルプロット

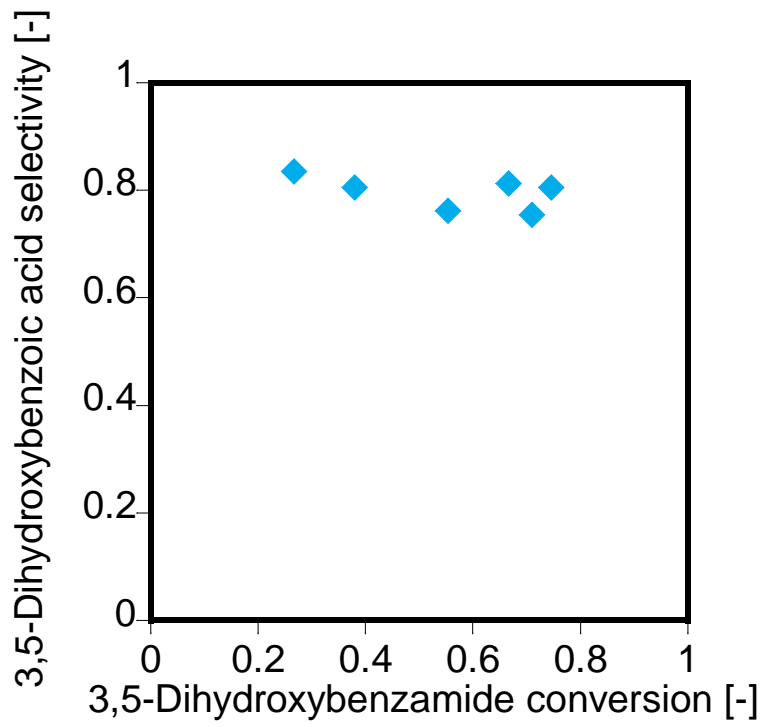


Figure 4-35 S/V 比 = 16、35 MPa のデルプロット

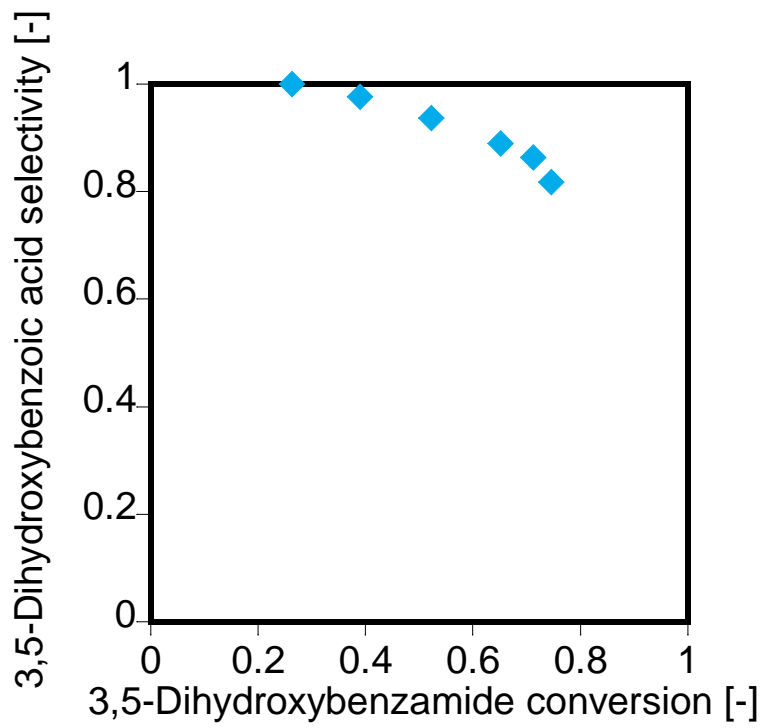


Figure 4-36 S/V 比 = 16、45 MPa のデルプロット

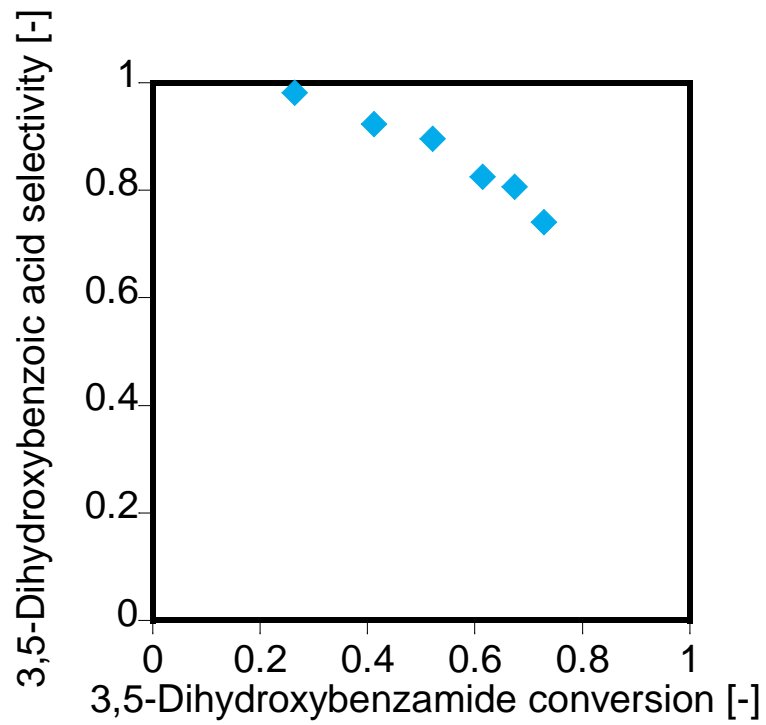


Figure 4-37 S/V 比 = 16、65 MPa のデルプロット

Table 4-1 擬一次プロットから求めた反応速度定数 (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

S/V ratio [mm <sup>-1</sup> ]	k (25 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (35 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (45 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (65 MPa) [s <sup>-1</sup> ]
1.84	$1.5 \times 10^{-2}$	$4.6 \times 10^{-3}$		
4	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$		
8	$1.6 \times 10^{-1}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$
16	$1.8 \times 10^{-1}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$

## 5 置換基効果と Hammett 則

本章では、前章で検討した表面効果と均一反応をさらに詳細に解明するために、Hammett 則についての検討を行った結果について述べる。

### 5.1 緒言

前章では、圧力によって均一反応と表面反応の寄与が変わることを明らかにした。本章では、さらに詳細な解明をするために置換基を変えた検討を行う。

加水分解反応は、 $H^+$ による酸触媒反応[19], [21], [22]、 $OH^-$ による塩基触媒反応[21][19]、 $H_2O$ による  $S_N2$  反応 (水触媒反応) 等で反応が進むといわれている[7][20]。芳香環の置換基を変えることで、反応部位 (酸塩基触媒反応、または水触媒反応) による反応の比が変わることを利用した。

すべての置換基には置換基定数が経験則として定められており、これによって置換基が電子供与性か電子求引性であるかが決まり、また同じ置換基であってもオルト、メタ、パラの位置によっても置換基定数は変わる[36]。一般的に、反応が酸触媒反応であれば電子求引性が大きい方が反応速度は遅く、逆に反応が早いならば塩基触媒反応または  $S_N2$  反応であると言われている[7]。

また、前章の結果について Hammett 則を利用した整理を試みた。Hammett 則は芳香族の反応性に置換基の違いがどのような影響を与えるかを定量的に表した経験則であり、式 (1.1) で表される。ここで  $\sigma$  は置換基によって定められた置換基定数であり、 $\rho$  は反応系によって決まる反応定数である。Hammett 則では反応定数  $\rho$  を求めることにより反応機構に関する知見が得られる。ここで、Hammett 則は一般的に均一反応で用いられる手法であるが、不均一反応 (表面反応) についても適用例[32], [37]が報告されているため、本研究のような表面反応と均一反応が混在する反応系について適用した。

モデル物質であるベンズアミドのメタ位置に OH 基が付くことにより、ベンズアミドよ

りも電子求引性を示す[36]3,5-ジヒドロキシベンズアミドの実験結果を元に検討を行う。

## 5.2 置換基効果

### 5.2.1 圧力依存性

ベンズアミドと 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの加水分解反応において、圧力を変化させた2つの反応率から、反応機構を検討する。実験条件を以下に示す。

温度:	400 °C
圧力:	25 ~ 65 MPa ( $1.67 \times 10^2 \sim 6.26 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (ベンズアミド) $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)
使用反応管	$S/V = 8 \text{ mm}^{-1}$

ベンズアミドと 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応率を圧力ごとに比較する形で、**Figure 5-1 ~ 5-4** に示す。25 MPa のような低圧では、ベンズアミドと 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応速度に差がみられるが、高圧になっていくごとに、徐々にその差は縮まっていき、65 MPa になると反応速度はほぼ同じであると言える。この差が反応経路に影響を及ぼす要因になり得ることが考えられる。電子吸引性の置換基を持つ物質と比較して、低圧 (25 MPa) では、3,5-ジヒドロキシベンズアミドの方が反応速度は大きいため、塩基触媒反応で進む可能性が考えられる。一方、高圧 (65 MPa) では、反応速度に差が見られないために、塩基触媒反応ではない可能性がある。

### 5.2.2 S/V 比依存性

置換基効果の傾向を S/V 比を 1.84, 4, 16 についても検討した。その他の実験条件は前項と同じである。ただし、S/V 比 = 1.84, 4 については実験装置上の耐圧限界を超えているため、圧力: 45, 65MPa の条件では実験を行っていない。

S/V 比 = 1.84 を **Figure 5-5, 5-6**、S/V 比 = 4 を **Figure 5-7, 5-8**、S/V 比 = 16 を **Figure 5-9 ~ 5-12** にそれぞれ示す。S/V = 1.84 の 25, 35 MPa で比較すると、25 MPa に反応速度に大きな差がみられるが、35 MPa まで上がるとその差はほとんどみられなかった。他の大きな S/V 比で比較しても、35 MPa でこのように差が縮まることはなく、25 MPa より高圧になると縮まる傾向がみられる。しかし、S/V 比 = 16 では 65 MPa の高圧でも反応速度には差がみられた。この傾向から、S/V 比が大きくなると反応速度の差が縮まる圧力も大きくなっていくことを示している可能性がある。今回、反応装置上 65 MPa が耐圧限界であったため、それ以上の高圧に設定することはできなかったが、65 MPa 以上の高圧で実験することができれば、S/V 比 = 16 でも差が縮まる可能性がある。

### 5.3 Hammett 則

前節の結果から Hammett 則を利用した整理を試みた。前節で行った検討に Hammett 則を適用して (1.1) 式から、 $\rho$  を算出する。以下の実験条件について、すべてのデータから  $\rho$  を算出し、その結果を元に検討を行った。

温度:	400 °C
圧力:	25 ~ 65 MPa ( $1.67 \times 10^2 \sim 6.26 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (ベンズアミド) $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (3,5-ジヒドロキシベンズアミド)
使用反応管	S/V = 1.84, 4, 8, 16 $\text{mm}^{-1}$

ここで、ベンズアミド (置換基: H) の  $\sigma=0$ 、3,5-ジヒドロキシベンズアミド (置換基: OH) の  $\sigma=0.121$  として算出した[35]。(3,5-ジヒドロキシベンズアミドの置換基 OH は2つのメタ位置にあるので、その2倍である  $\sigma=0.242$  として計算)

ベンズアミドの反応速度および 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの反応速度を擬一次プロットから求めた反応速度 (**Table 3-1, 4-1**) を、それぞれ  $k^H$ 、 $k^X$  とする。これらを (1.1) 式の左辺と上記の置換基定数:  $\sigma$  との傾き (反応定数:  $\rho$ ) を算出した。



例として、S/V 比 = 8、35 MPa のとき、(1.1) 式から算出した図を **Figure 5-13** に示す。このような図を各条件についてつくり、この傾きが反応定数  $\rho$  になる。**Figure 5-13** の場合、 $\rho$  は 2.09 となり正の値を示した。このことから、遷移状態で負電荷を帯びる反応機構で進むという可能性が示唆され、既往の文献からも、 $S_N2$  反応の加水分解反応[7]

このような図を各条件について作成し、傾きから求めた  $\rho$  を各条件にまとめたものを **Table 5-1** に示す。ここで、 $\rho$  はベンズアミドと 3,5-ジヒドロキシベンズアミドの擬一次プロットの差を表していると言えるため、 $\rho$  の値が小さい場合は反応速度の差が小さく、逆に  $\rho$  の値が大きいならば、反応速度に差があると言える。

### 5.3.1 Hammett 則と S/V 比依存性

Hammett 則と S/V 比依存性について検討するために、**Table 5-1** に示した  $\rho$  と S/V 比の関係を **Figure 5-14** に示す。圧力が増加するにつれて、 $\rho$  の値は減少する傾向を示したが、S/V = 1.84, 4 では 45, 65 MPa で実験を行っていないため、傾向はあくまで可能性である。また、 $\rho$  の S/V 比依存性は見られなかった。この原因について、ベンズアミドおよび 3,5-ジヒドロキシベンズアミドは S/V 比が大きくなるほど、反応速度も大きくなる傾向を示していた。**(Figure 3-24, 4-16)**

S/V 比が大きくなるほど、 $\rho$  の値も大きくなると予想した。しかし、ベンズアミドの反応速度も同様に大きくなるために、その差が開かずに縮まったことが原因であると考えられる。

### 5.3.2 Hammett 則と圧力依存性

Hammett 則と圧力依存性について検討するために、**Table 5-1** に示した  $\rho$  と S/V 比の関係を **Figure 5-15** に示す。低圧 (25 MPa) における  $\rho$  の値が、高圧 (35 MPa 以上) と比較して、全体的に高い傾向を示した。

低圧 (25 MPa) における  $\rho$  の値が、高圧 (35 MPa 以上) と比較して、全体的に高い傾向を

示した。これらの変化は、3章で明らかにした、表面反応と均一反応の寄与が 25 MPa と 35 MPa 以上で異なることと矛盾しない結果である。またここで、既往の報告[36]では、類似のエステルの加水分解反応について塩基触媒反応:  $\rho = 2.51$ 、酸または水触媒反応:  $\rho = 0.03$  と報告されている。この結果、表面反応は塩基触媒反応であり、均一反応では酸または水触媒反応である可能性を示唆すると考えられる。

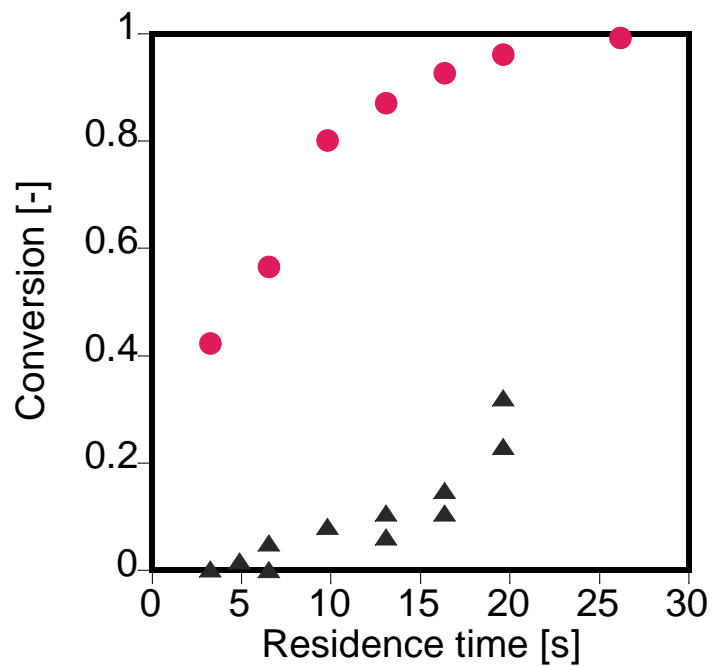


Figure 5-1 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 8,  $P = 25$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

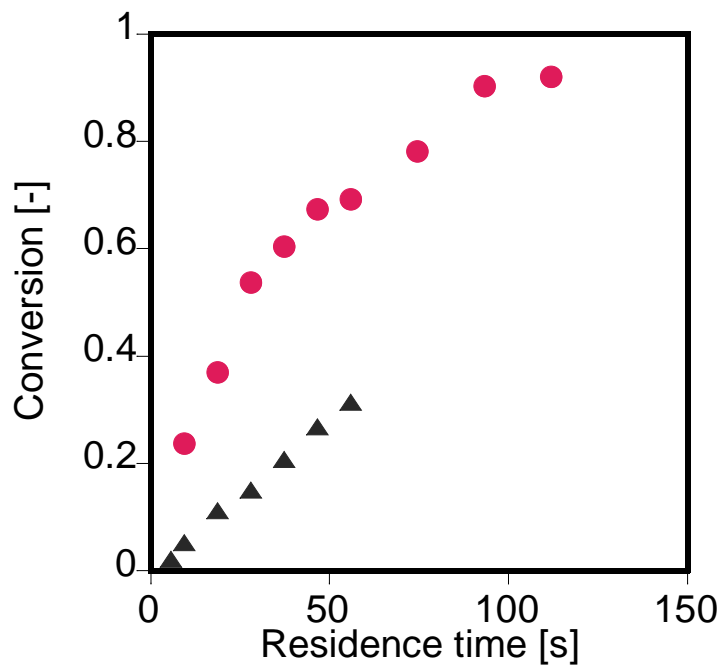


Figure 5-2 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 8,  $P = 35$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

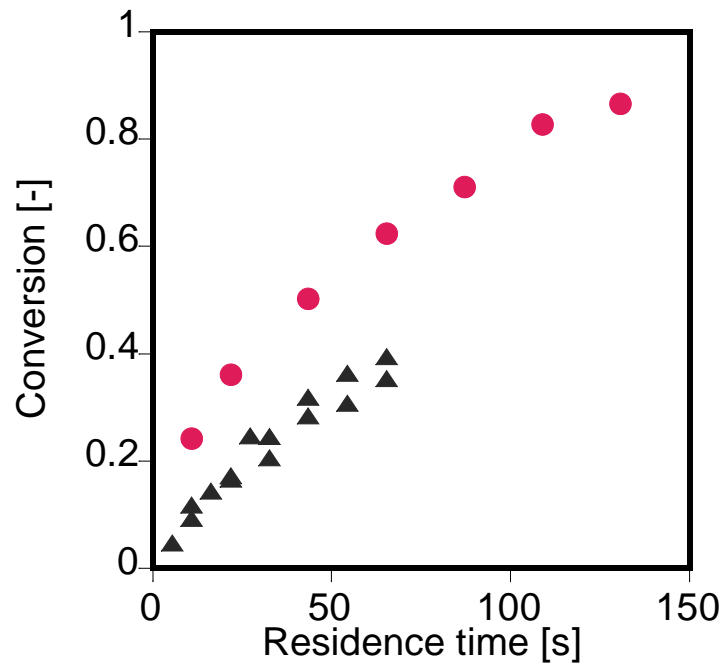


Figure 5-3 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 8,  $P = 45$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

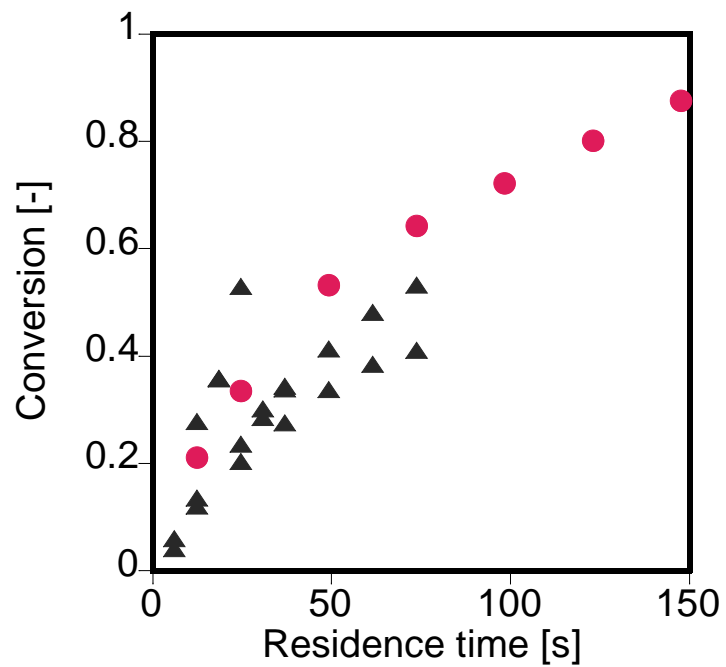


Figure 5-4 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 8,  $P = 65$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

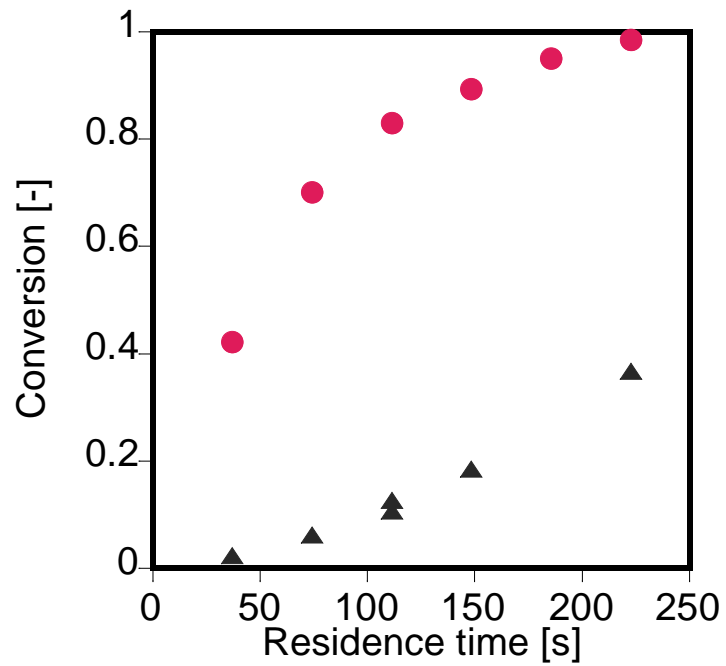


Figure 5-5 アミドの反応率 ( $S/V$ 比 = 1.84,  $P = 25$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

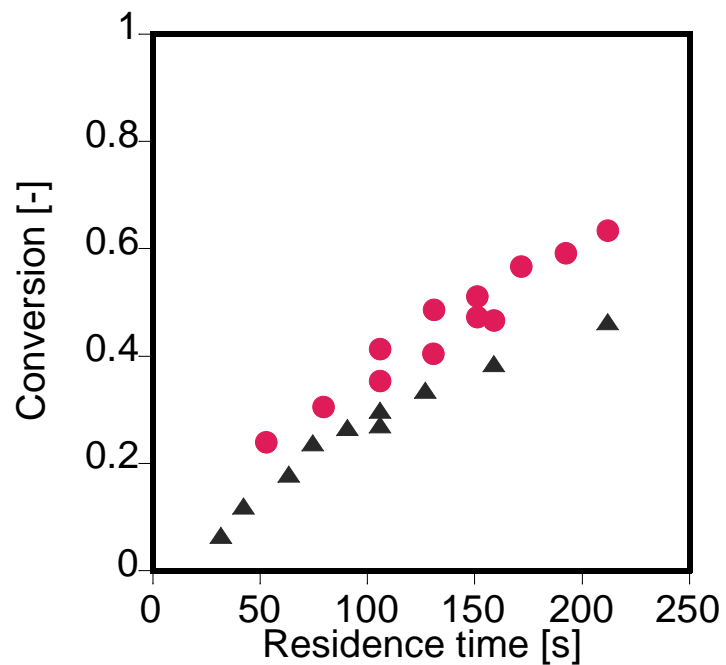


Figure 5-6 アミドの反応率 ( $S/V$ 比 = 1.84,  $P = 35$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

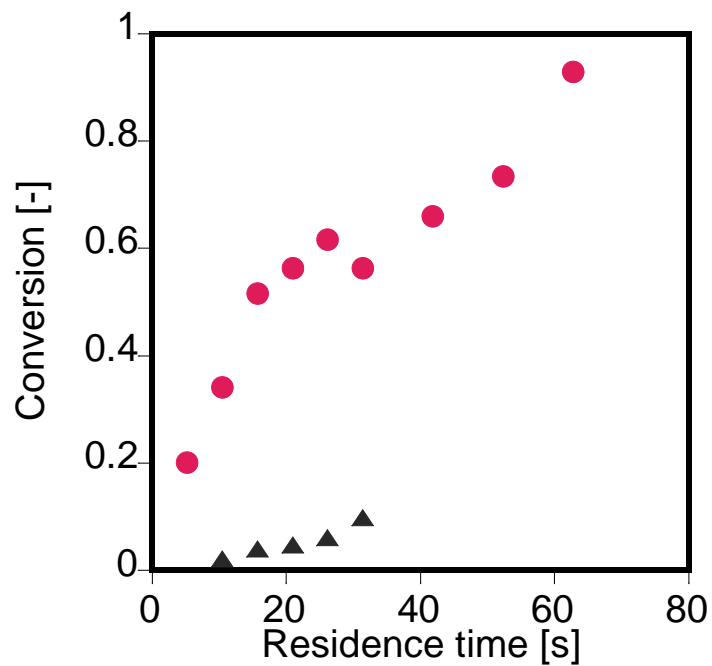


Figure 5-7 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 4,  $P = 25$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

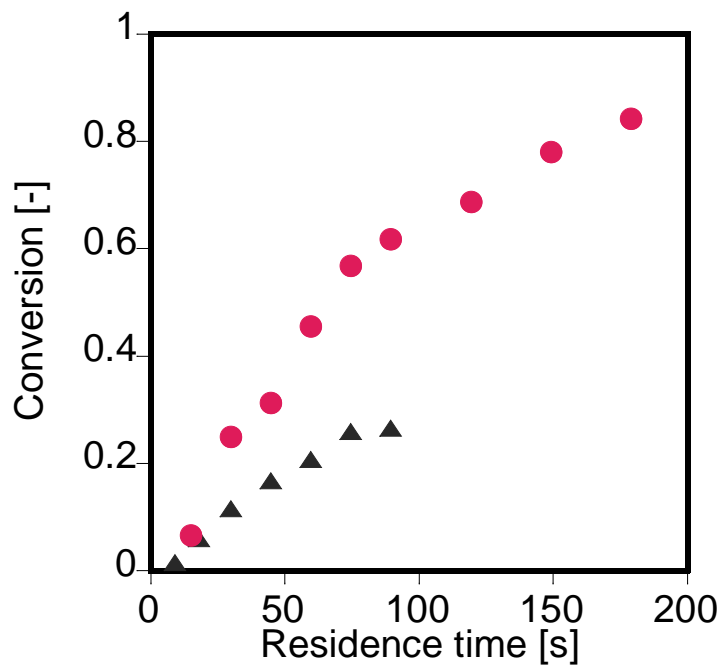


Figure 5-8 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 4,  $P = 35$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

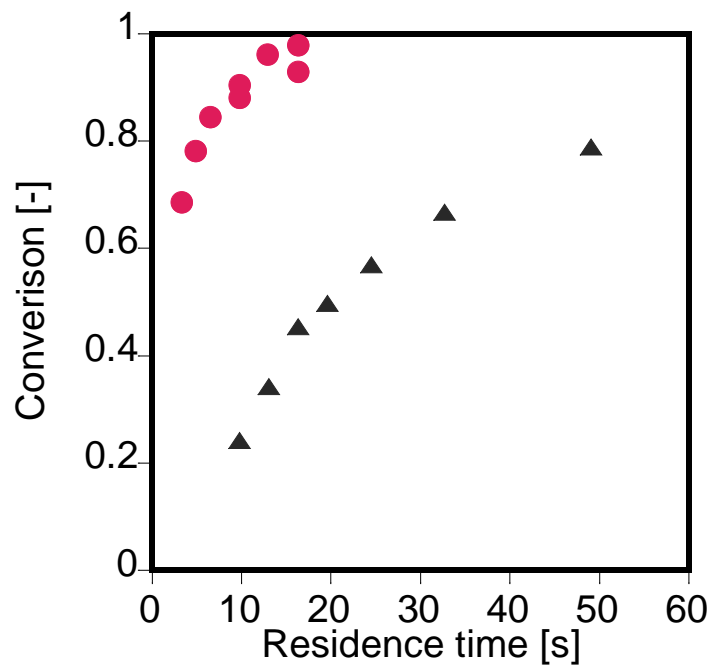


Figure 5-9 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 16,  $P = 25$  MPa)

(▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

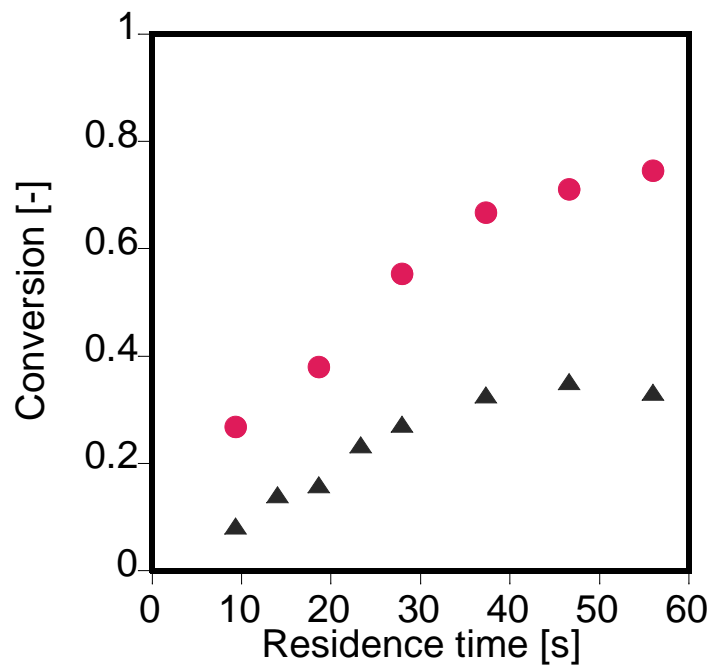


Figure 5-10 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 16,  $P = 35$  MPa)

(▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

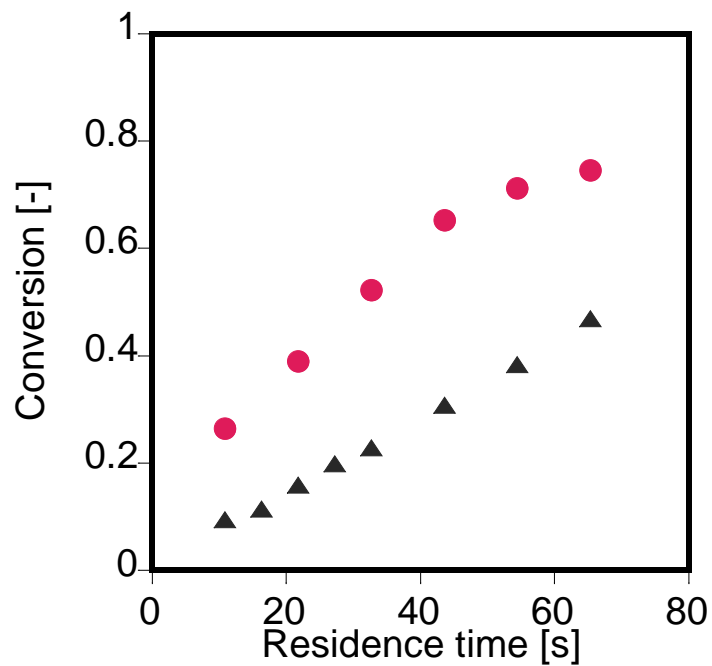


Figure 5-11 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 16,  $P = 45$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)

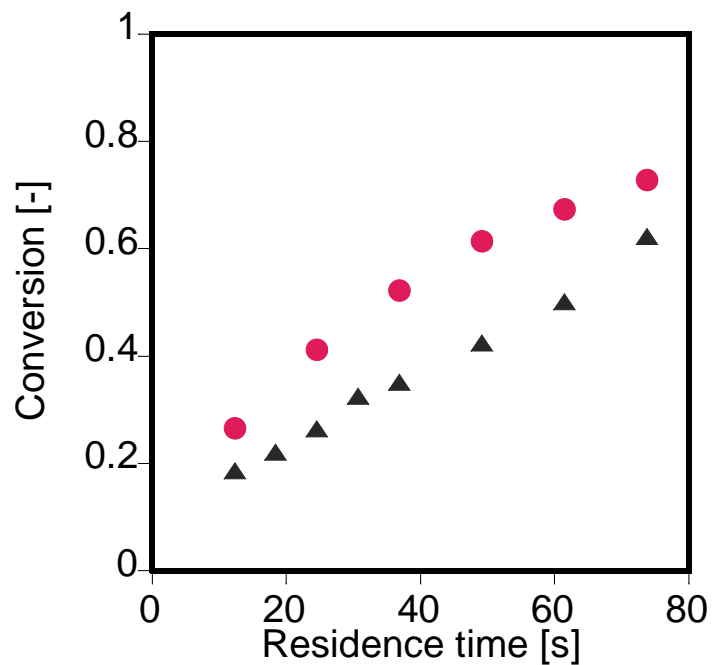


Figure 5-12 アミドの反応率 ( $S/V$  比 = 16,  $P = 65$  MPa)  
 (▲: ベンズアミド, ●: 3,5-ジヒドロキシベンズアミド)



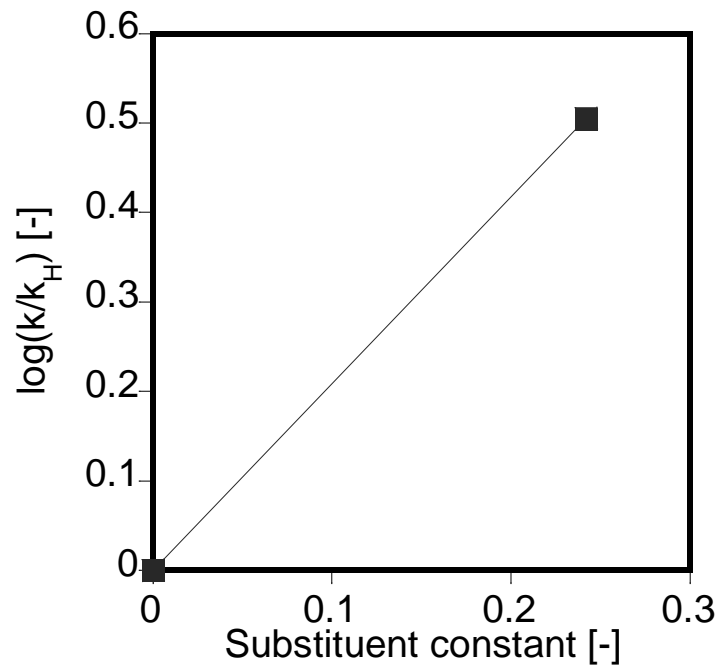


Figure 5-13 置換基底数と  $\log(k/k_H)$  の関係 (例: S/V 比 = 8,  $P = 35$  MPa)

Table 5-1 各実験条件の反応定数  $\rho$  の値

S/V ratio [mm <sup>-1</sup> ]	$\rho$ (25 MPa) [-]	$\rho$ (35 MPa) [-]	$\rho$ (45 MPa) [-]	$\rho$ (65 MPa) [-]
1.84	3.46	0.65		
4	2.93	1.84		
8	4.41	2.09	1.53	1.20
16	3.11	2.12	1.35	0.57

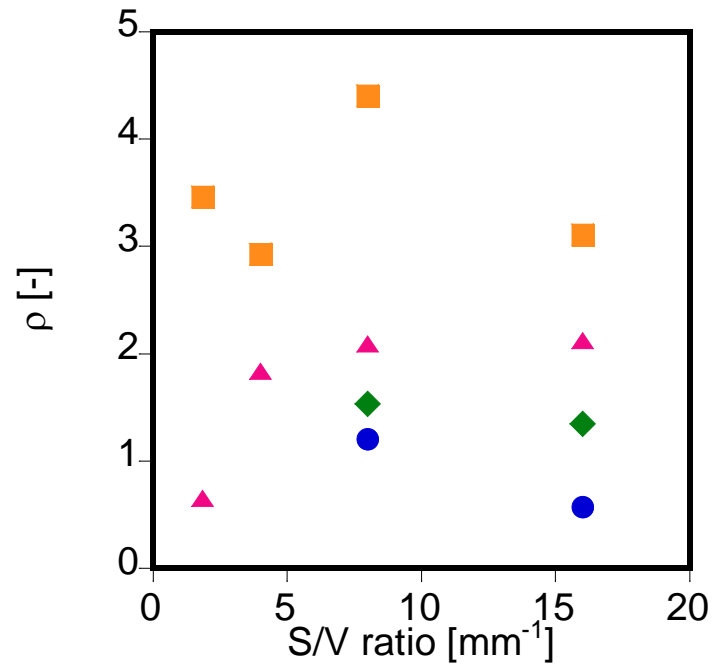


Figure 5-14 S/V 比と反応定数の関係

(■: 25 MPa, ▲: 35 MPa, ◆: 45 MPa, ●: 65 MPa)

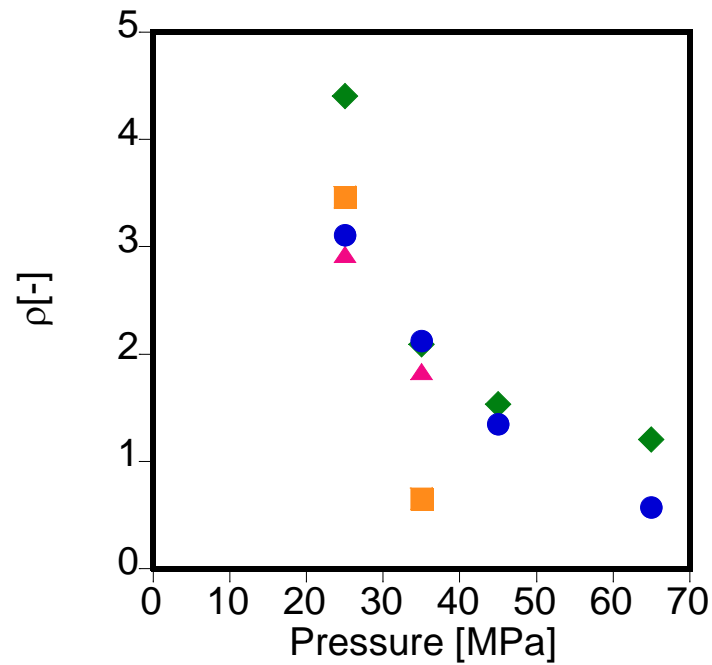


Figure 5-15 圧力と反応定数の関係

(■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8, ●: S/V 比 = 16)

## 6 高温高压水中での反応器表面の安定性

### 6.1 緒言

加水分解反応においては、反応器表面に存在する活性だけでなく、その安定性も重要である。特に、高温高压水中では、高密度の水の存在や高温である条件が、反応器表面の安定性に対して様々な影響を与えていると考えられる。

オーステナイト系ステンレスである SUS 製の反応管は超臨界水酸化条件で使用履歴によって酢酸の反応率が異なる可能性があるという報告[38]があり、新品の反応管では使用回数を重ねると反応率が上昇すると述べている。この現象は、SUS 表面における表面反応によるもので、反応管の使用回数が増加すると反応器表面が安定し、反応率も安定すると述べている。また、高温ほど安定に達する回数は少なくなるとも述べている。

本研究においては、実験結果のばらつきを限りなく減少させるため、高温での反応管コンディショニングを行い、その安定性とデータの再現性について述べる。

### 6.2 反応器の安定性に関する検証

既往の報告[38]より、新品の反応器を繰り返し使うことで反応器が安定化されるとした際、どの程度反応器を使用すれば安定したデータが取れると判断できるか検証した。反応を開始させてからのベンズアミド反応率の経過時間依存性を検討した。測定は HPLC-UV にて行った。実験条件は以下の通りである。

温度:	400 °C
圧力:	25 MPa
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3}$ mol/L
使用反応管	$S/V = 8 \text{ mm}^{-1}$

所定の温度に達した時間を反応開始 (0 分) とした。ベンズアミドの反応率を **Figure 6-1** に示す。反応を開始してから次第に、反応率が上昇し、6 時間経過したところで反応率が

一定になることがわかる。またベンズアミドの加水分解反応での反応生成物種は安息香酸とアンモニアである。この実験での反応物および反応生成物の収率を **Figure 6-2, Figure 6-3** に経過時間ごとの炭素収支と窒素収支を示す。

安息香酸およびアンモニアはベンズアミドと同様に 6 時間を経過すると収率が一定になることがわかる。炭素収支と窒素収支はともに 1 であるため、この反応系において二次分解はほとんど起きていないと考えられる。

以上の結果より、新品の反応管を使用する際は、上記の実験条件に基づき、実験を行ってから他の実験に使用した。

## 6.3 反応管のコンディショニング

本節では、超臨界水酸化条件で反応管のコンディショニングを行い、その前後の反応速度の変化について述べる。

### 6.3.1 反応の S/V 比依存性

高温高压水中のベンズアミドの加水分解反応の S/V 比依存性を調べるため、温度と圧力を固定した検討を行った。比較のため、圧力を 2 つの条件 (どちらも超臨界状態) についても検討を行った。実験条件は以下の通りである。

温度:	400 °C
圧力:	25, 35 MPa ( $\rho_{\text{water}} = 1.67 \times 10^2, 4.75 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
使用反応管:	S/V = 1.84, 4.00, 8.00 mm <sup>-1</sup>

3 つの S/V 比ごとのベンズアミド反応率を **Figure 6-4, 6-5** に示す。どちらの圧力についても、ベンズアミドの反応率は S/V 比が増加するにつれて、反応率も増加することがわかる。また、25 MPa と 35 MPa を比較したときに S/V 比が 4 と 8 の反応管では 25 MPa に若干反応速度が速い傾向が見られる。

そこで、ベンズアミドの分解がベンズアミド濃度に一次であると仮定した上で、それぞれの条件でのベンズアミドの擬一次プロットを **Figure 6-6 ~ 6-11** に示す。

本研究の実験においては、いずれの反応管を用いた場合でも、擬一次プロットはほぼ直線であるとみなせた。アミドの高温高圧水中における加水分解反応に関する既往の文献でも、アミドの反応速度がアミドの一次に比例する報告[27]–[29]が多くある。本研究もそれに倣い、アミドの加水分解反応はアミドの一次反応として解析を行った。

なお、速度定数は擬一次プロットの直線の傾きから算出した。その速度定数を **Table 6-1** に示す。S/V 比の増加とともに速度定数は上昇し、既往の報告[13]–[15]とも傾向が一致した。

また、S/V 比と速度定数の関係を **Figure 6-12, 6-13** に示す。前述した、25 MPa に若干反応速度が速い傾向は、S/V 比の増加とともに反応速度も増加していることから、S/V 比依存性があると考えられる。また、25 MPa と 35 MPa について比較すると、S/V 比増加による反応速度の増加傾向は 25 MPa の方が著しいことがわかる。この原因については 3 章で述べた、水密度による競争吸着が影響しているのではないかと考えられる。

ベンズアミド加水分解反応による主生成物は安息香酸とアンモニアである。反応物と生成物の収率を **Figure 6-14 ~ 6-18** に、物質収支を **Figure 6-19** に示す。多少のばらつきはあるものの炭素収支、窒素収支はともにほぼ 1 を示しているため、主生成物以外の物質は生成していないと考えられる。

また、SUS316 の材質の反応管は繰り返し使用するたびに反応率が変化し、反応の再現性が悪いということが知られている。既往の報告[15]では酢酸の超臨界水酸化反応を行ったとき、時間経過とともに、酢酸の反応率が急激に上昇すると述べている。さらに、400 °C で反応管を複数回使用しても、反応管表面を安定させられるとは言えないとも述べている。そのため、データの再現性の向上を目的として、比較的高温での超臨界水酸化条件を用いて、反応管のコンディショニングを行った。

### 6.3.2 反応管コンディショニング

超臨界水酸化条件で反応管に酸化剤を流し、反応管のコンディショニングを行った。酸化剤には、過酸化水素水の分解により生じる酸素を用いた。実験条件は以下の通りである。

温度:	500 °C
圧力:	25 MPa
酸化剤濃度:	6 mM (過酸化水素水)
流速:	0.5 ml/min

S/V 比は 1.84, 4, 8 の 3 つの反応管で行い、8 時間経ったところでコンディショニング終了とした。以降、実験ではコンディショニング済みの反応管で検討を行った。

### 6.3.3 S/V 比依存性と反応速度の変化

反応管コンディショニング後の加水分解反応の S/V 比依存性と反応速度の変化について検討した結果を述べる。実験条件は以下の通りである。

温度:	400 °C
圧力:	25, 35 MPa ( $\rho_{\text{water}} = 1.67 \times 10^2, 4.75 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
使用反応管:	S/V = 1.84, 4.00, 8.00 $\text{mm}^{-1}$

3 つの S/V 比ごとのベンズアミド反応率を **Figure 6-20, 6-21** に示す。反応管コンディショニング前と同様にベンズアミドの反応率は S/V 比が増加するにつれて、反応率も増加する傾向がみられた。S/V 比が 4 と 8 においてはコンディショニングすることによって、反応速度が若干小さくなっていた。しかし、この傾向は S/V 比が 1.84 の反応管にはみられず、寧ろ反応速度は大きくなっている。また、25 MPa と 35 MPa を比較したときに S/V 比が 4 と 8 の反応管では 25 MPa に若干反応速度が大きい傾向がコンディショニング前と同様に見られる。

それぞれの条件でのベンズアミドの擬一次プロットを **Figure 6-22 ~ 6-27** に、擬一次プロ

ットの直線の傾きから算出した速度定数を **Table 6-1** に示す。いずれの反応管を用いた場合でも、擬一次プロットはほぼ直線であった。

S/V 比が 1.84 の場合、コンディショニング前後で共通に、35 MPa での反応速度が大きい。要因の一つとしては、反応管の使用履歴による影響が考えられる。S/V 比 4 および 8 は新品の反応管を用いて実験に使用したが、S/V 比が 1.84 の場合、新品ではなく、すでに使用されたことのある反応管を用いた。その反応管の使用履歴については、辿ることができなかった。新品の S/V 比 1.84 の反応管を使用すれば、この傾向は変化する可能性がある。本検討では、S/V 比 1.84 に関して新品の反応管用いた実験を行ってはいないため、反応管コンディショニングを通して傾向を明らかにすることは検討の余地がある。

コンディショニング前と同様に主生成物は安息香酸とアンモニアであった。反応物と生成物の収率を **Figure 6-28 ~ 6-33** に、物質収支を **Figure 6-34** に示す。炭素収支、窒素収支はともにほぼ 1 を示しているため、主生成物以外の物質は生成していないと考えられる。

また、S/V 比と速度定数の関係を **Figure 6-35** に示す。コンディショニング前と同様に 25 MPa に若干反応速度が速い傾向がみられた。また、25 MPa と 35 MPa のそれぞれのコンディショニング前後の S/V 比と速度定数の関係を **Figure 6-36, 6-37** に示す。コンディショニングを行うと、S/V 比依存性は小さくなる傾向がみられた。

本検討において、反応管コンディショニングの前後で、表面状態の形態観察およびキャラクタリゼーションについて検討を行っていないため、XRD 等で測定することにより、詳細な反応機構が解明できる可能性が考えられる。

## 6.4 データの再現性

反応管コンディショニング後のデータの再現性について検討を行った。コンディショニング後の反応管を複数回実験に使用し、使用履歴によってベンズアミドの反応率データの再現性に影響を与えているか調べた。実験条件は以下の通りである。

温度:	400 °C
圧力:	25, 35 MPa ( $\rho_{\text{water}} = 1.67 \times 10^2, 4.75 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ )
基質初期濃度:	$4.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
使用反応管:	$S/V = 1.84, 8.00 \text{ mm}^{-1}$

反応管は一つの条件につき 2 ~ 3 回程度使用した。各条件でのベンズアミド反応率を **Figure 6-38 ~ 6-41** に示す。それぞれの条件で、ほぼデータの再現性が取れていると考えられる。

## 6.5 まとめ

本章では、高温高压水中の反応器表面の安定性について、検討を行った。本研究ではすべての反応器において、本章で検討した安定性およびデータの再現性を確認した反応器を使用した。

新品の反応器を繰り返し使うことで反応器が安定化されると仮定したとき、どの程度反応器を使用すれば安定したデータが取れると判断できるかを検証した。本研究で用いた SUS316 製反応器は反応を開始してから 6 時間程度でベンズアミドの反応率が安定した。

さらに、反応器を安定化させるために、500 °C の高温による超臨界水酸化条件を利用して、反応管のコンディショニングを行った。コンディショニング後では、ベンズアミドの反応速度が減少し、 $S/V$  依存性が小さくなる結果であった。

コンディショニング済みの反応管を 2 ~ 3 回程度使用したところ、ベンズアミドの反応率の変化は確認されなかった。

これらの結果から、高温高压水条件で使用する SUS316 製反応器は、超臨界水酸化条件



で反応管のコンディショニングを行うことで、表面による反応への影響が抑えられ、データの再現性も向上することを示した。

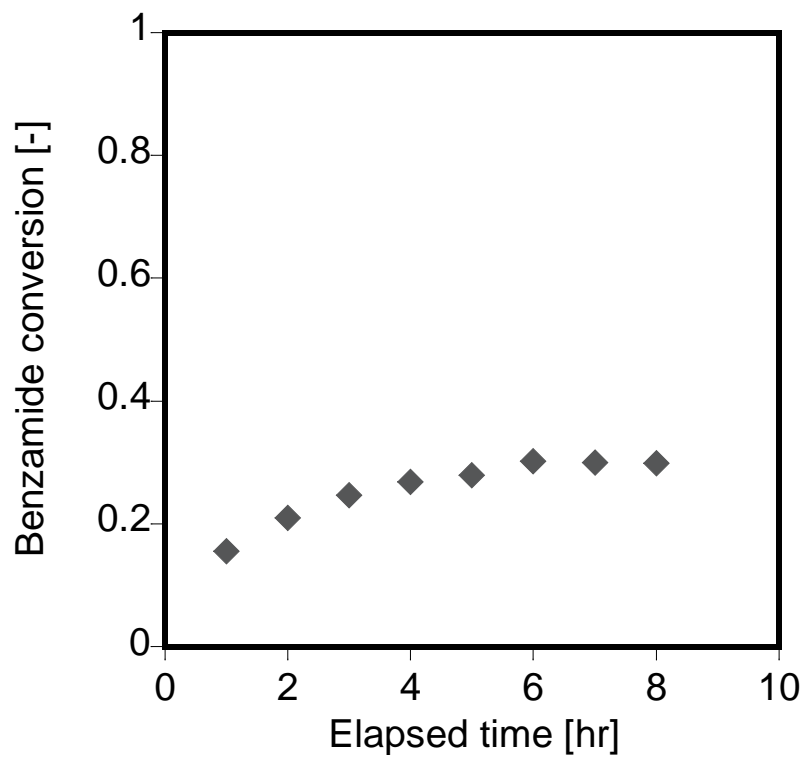


Figure 6-1 ベンズアミド反応率の時間変化 (S/V 比 = 8、25 MPa)

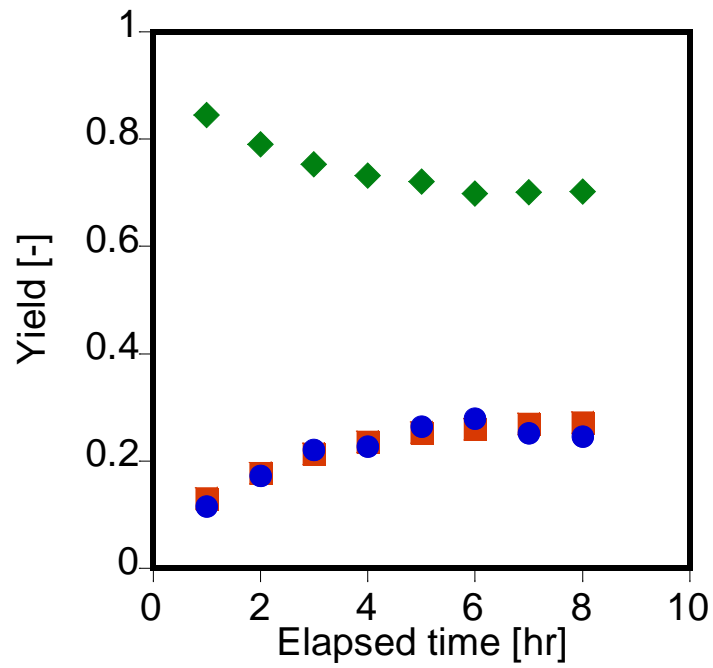


Figure 6-2 反応物と生成物の収率の時間変化 (S/V 比 = 8、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

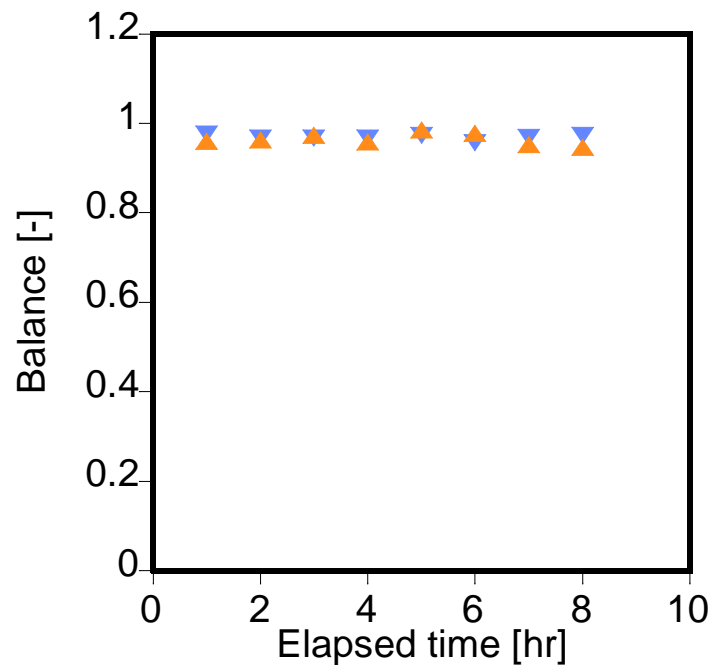


Figure 6-3 炭素収支と窒素収支の時間変化 (S/V 比 = 8、25 MPa)

(▼: 炭素収支、▲: 窒素収支)

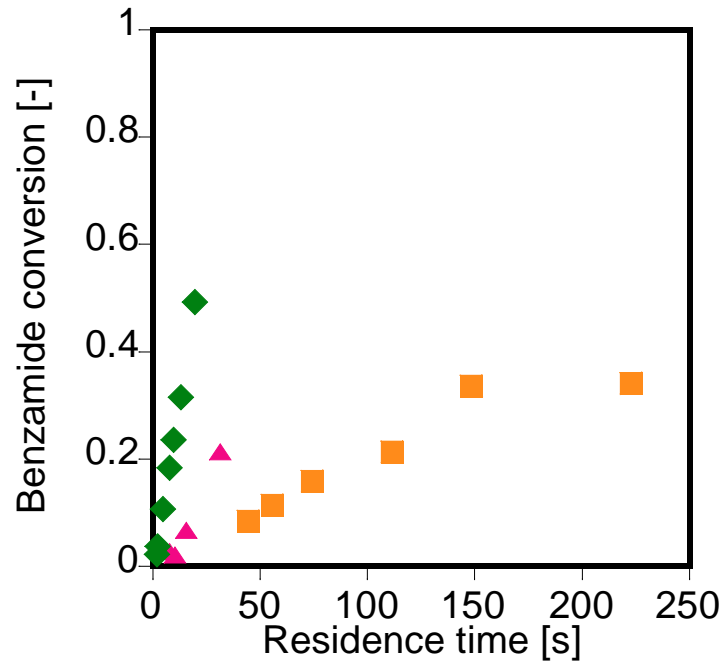


Figure 6-4 ベンズアミド反応率 (25 MPa)

(■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8)

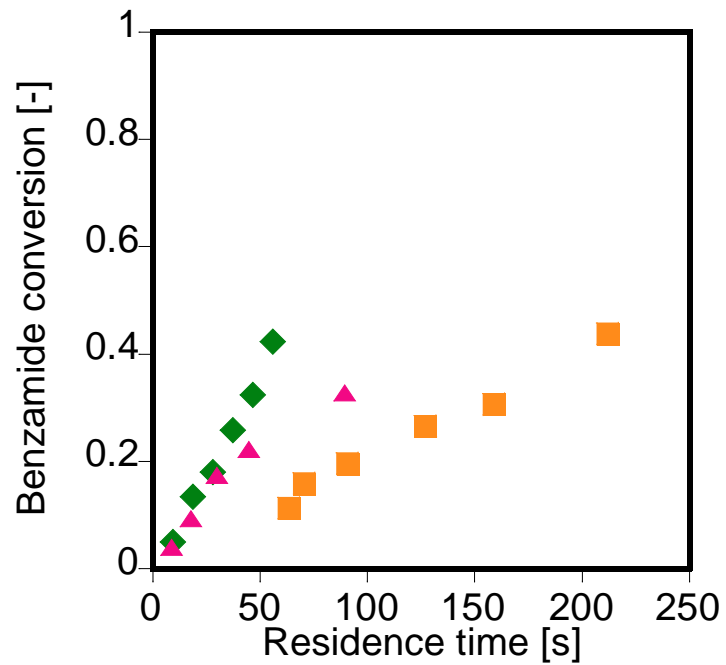


Figure 6-5 ベンズアミド反応率 (35 MPa)

(■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8)

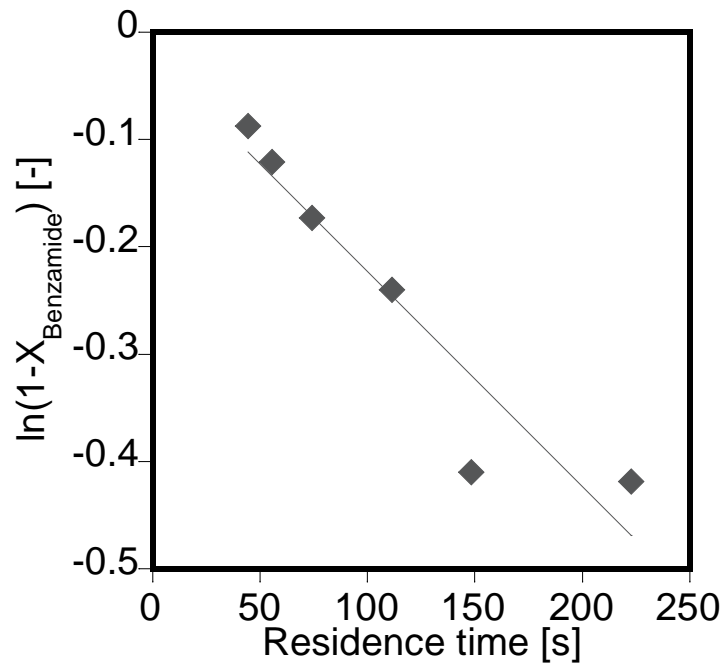


Figure 6-6 S/V 比 =1.84、25 MPa、400 °C の擬一次プロット (ベンズアミド)

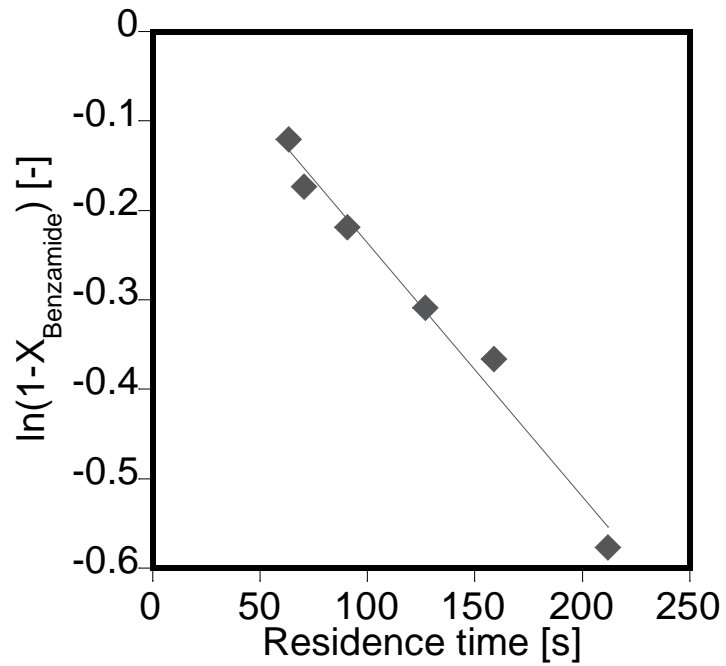


Figure 6-7 S/V 比 =1.84、35 MPa、400 °C の擬一次プロット (ベンズアミド)

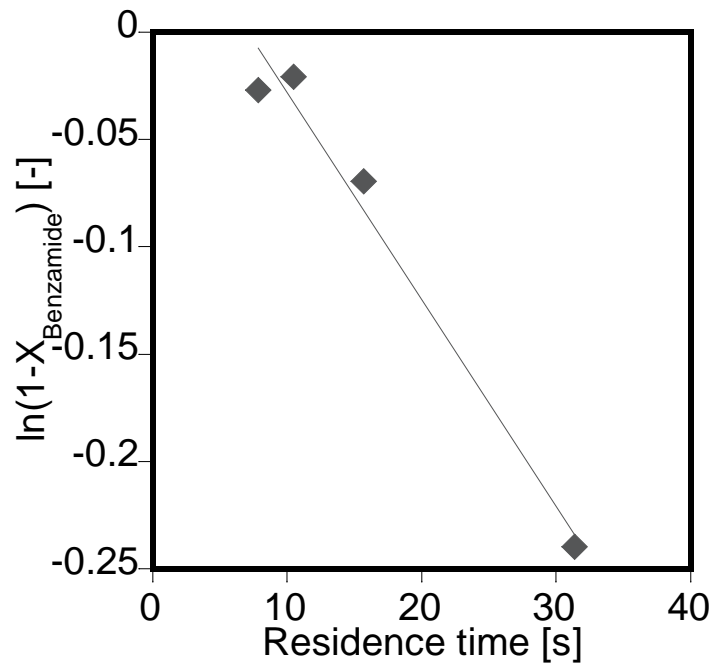


Figure 6-8 S/V 比 =4、25 MPa、400 °C の擬一次プロット (ベンズアミド)

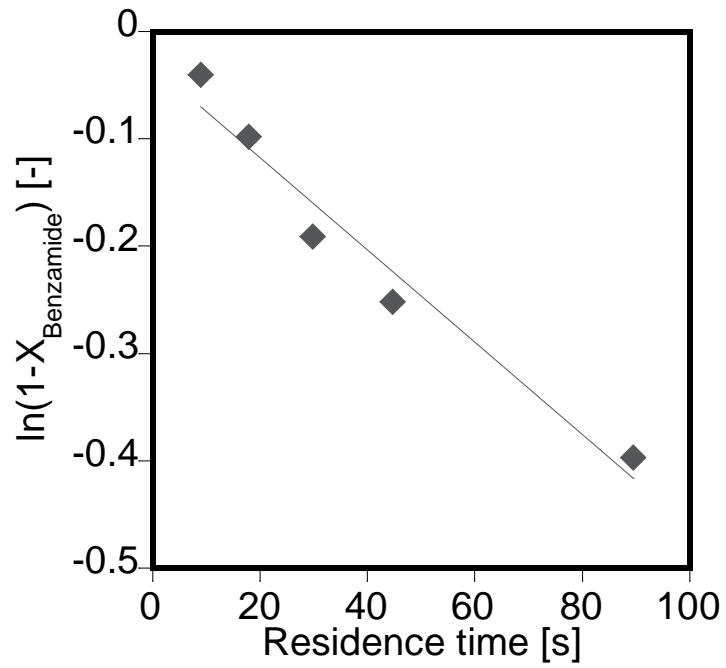


Figure 6-9 S/V 比 =4、35 MPa、400 °C の擬一次プロット (ベンズアミド)

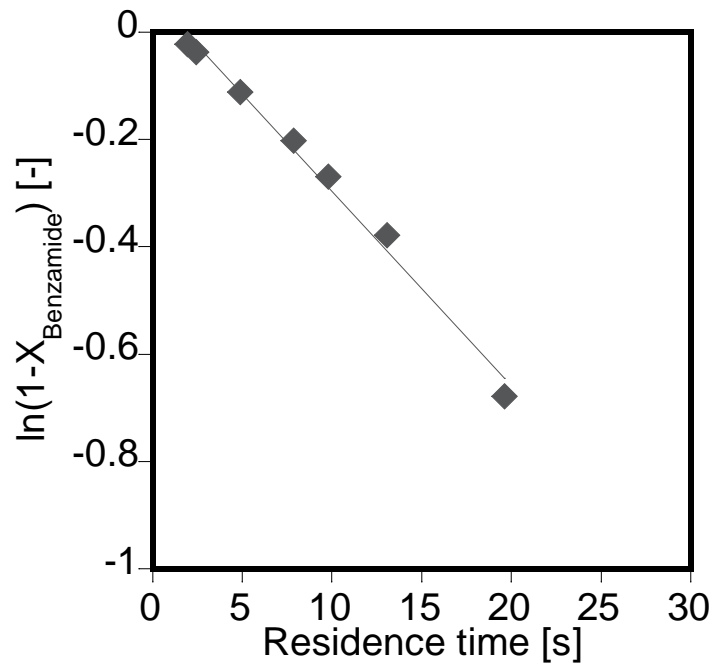


Figure 6-10 S/V 比 =8、25 MPa、400 °C の擬一次プロット (ベンズアミド)

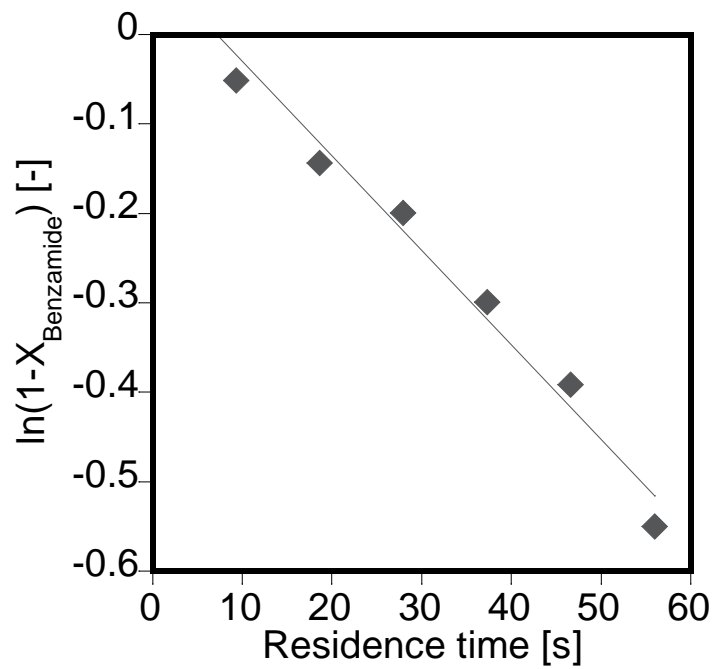


Figure 6-11 S/V 比 =8、35 MPa、400 °C の擬一次プロット (ベンズアミド)

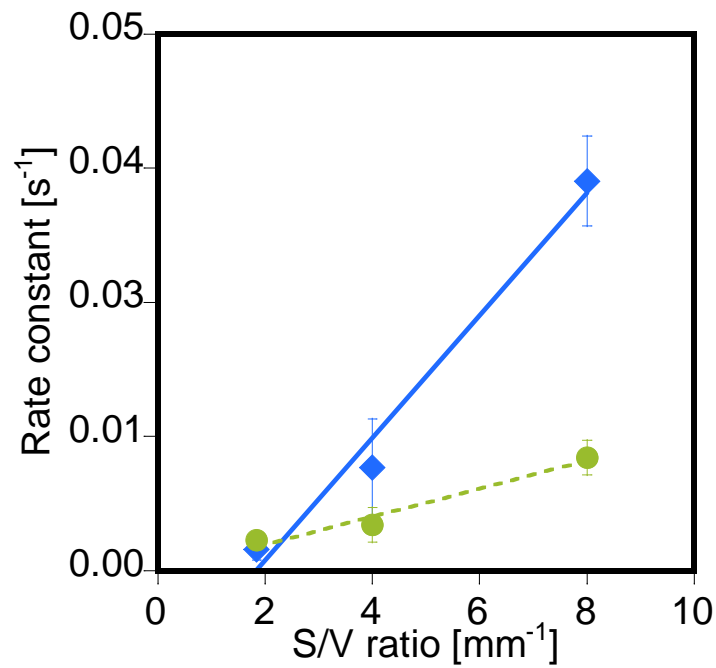


Figure 6-12 S/V 比と擬一次速度定数の関係 (ベンズアミド)

(◆: 25 MPa, ●: 35 MPa,)

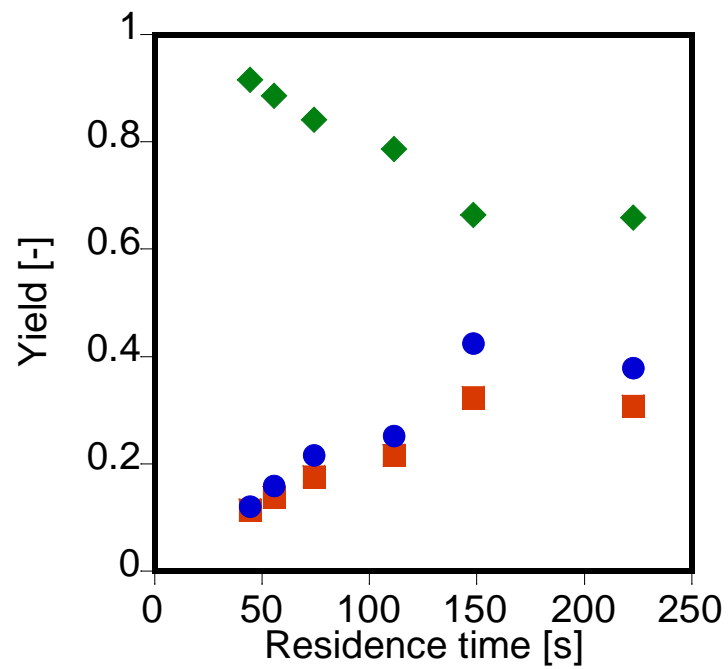


Figure 6-13 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 1.84、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)



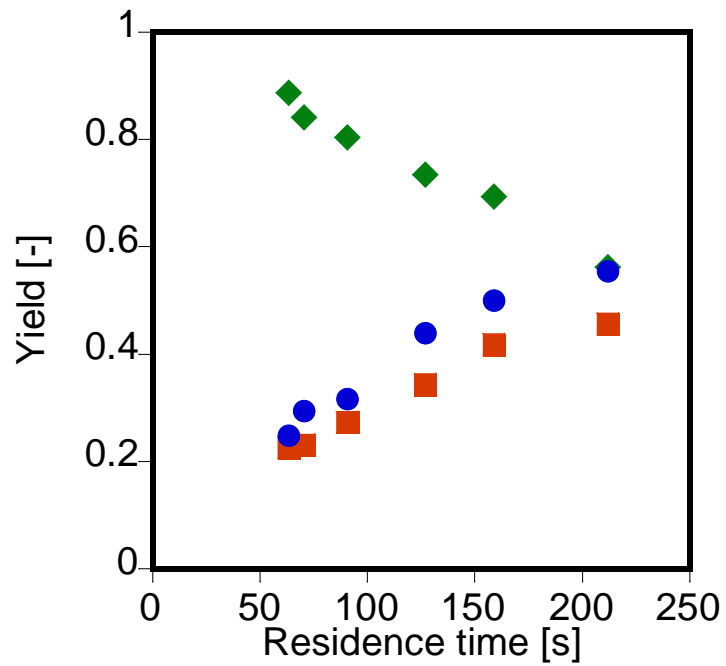


Figure 6-14 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 1.84、35 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

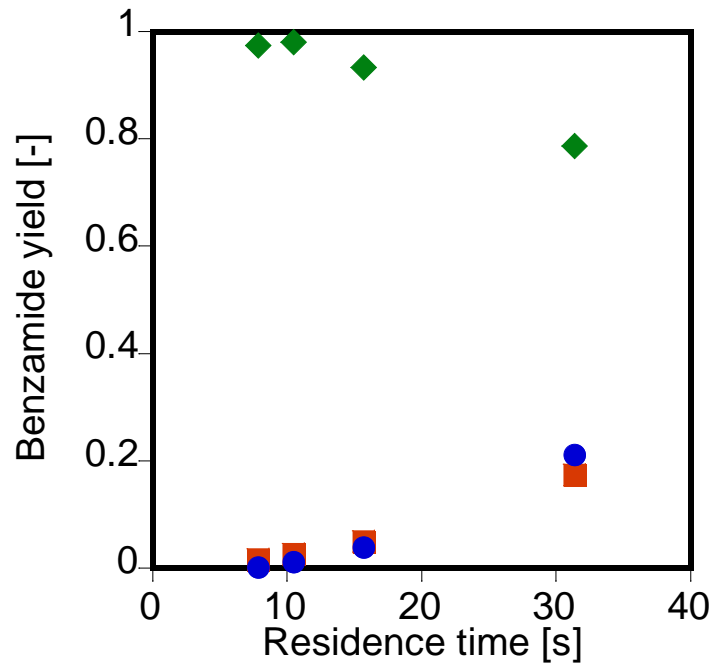


Figure 6-15 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 4、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

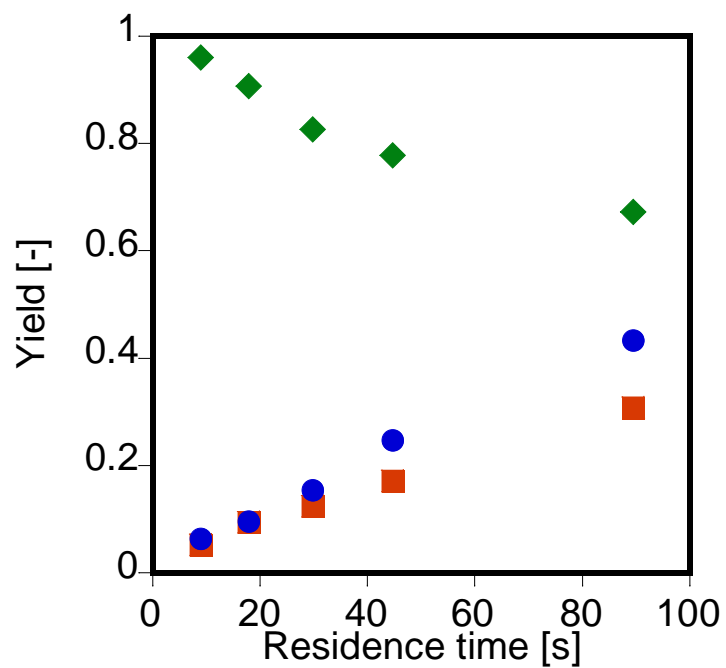


Figure 6-16 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 4、35 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

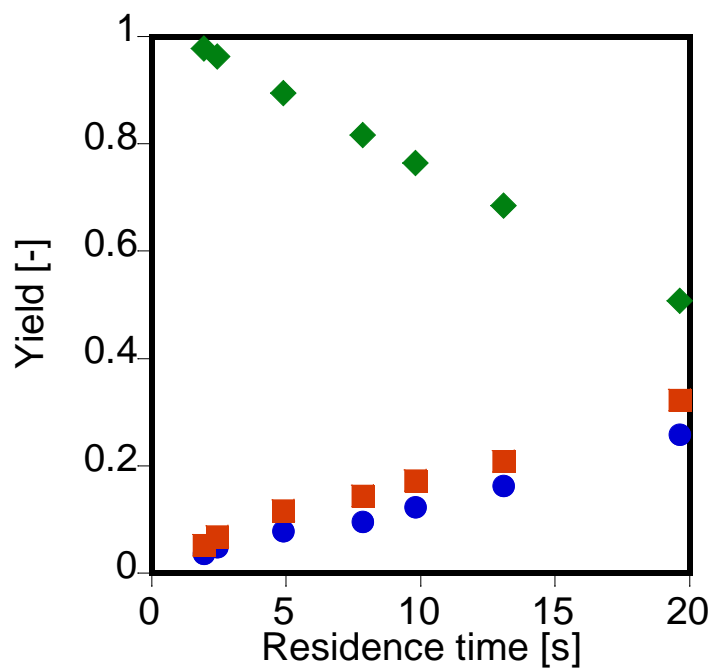


Figure 6-17 反応物と生成物の収率(S/V 比 = 8、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

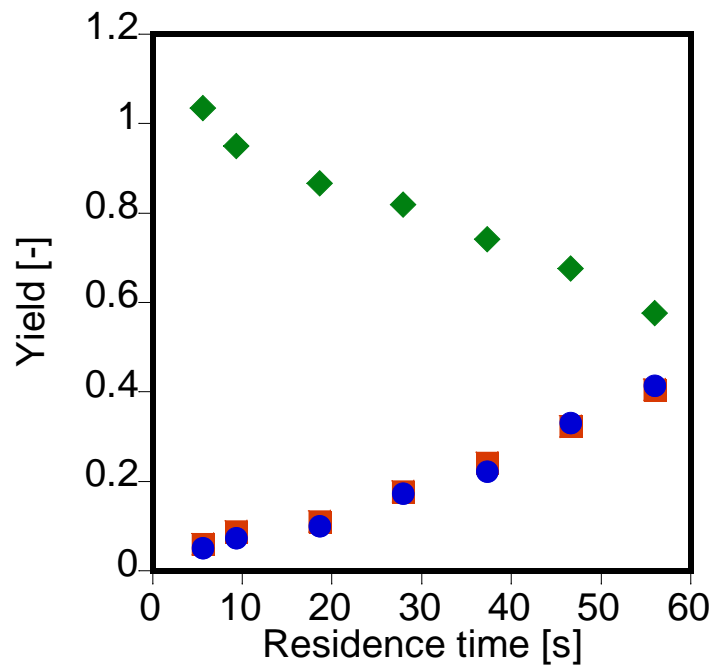


Figure 6-18 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 8、35 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

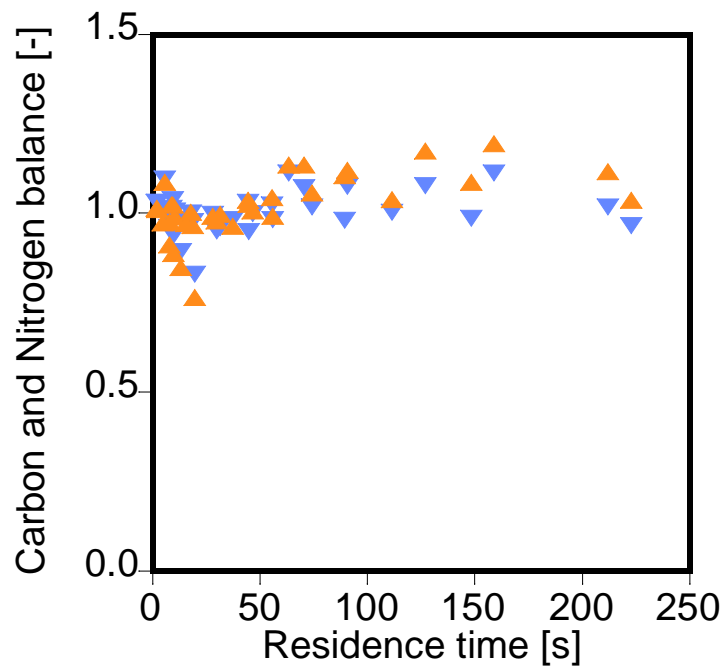


Figure 6-19 コンディショニング前における炭素収支と窒素収支

(▼: 炭素収支、▲: 窒素収支)

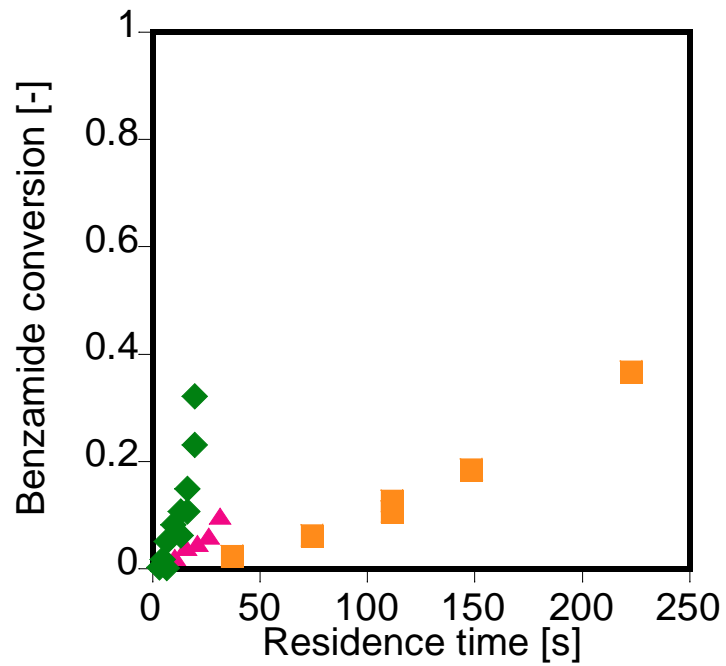


Figure 6-20 コンディショニング後のベンズアミド反応率 (25 MPa)

(■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8)

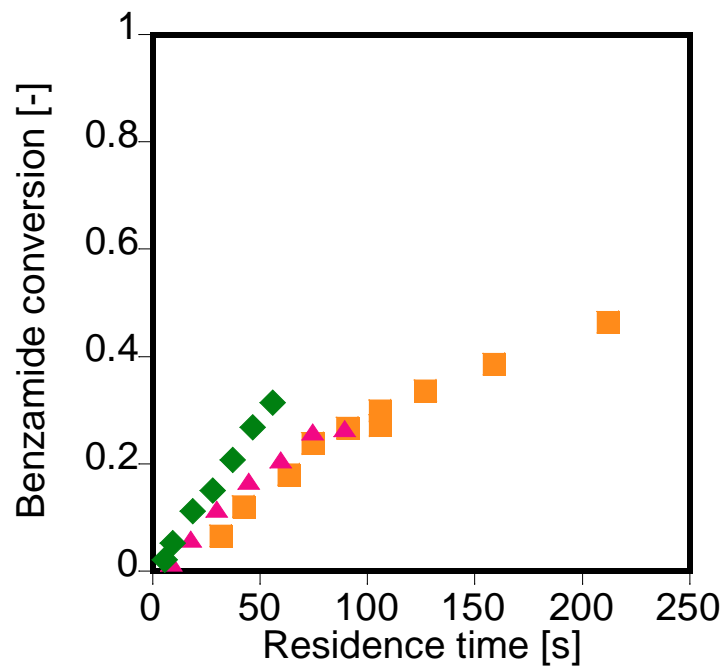


Figure 6-21 コンディショニング後のベンズアミド反応率 (5 MPa)

(■: S/V 比 = 1.84, ▲: S/V 比 = 4, ◆: S/V 比 = 8)

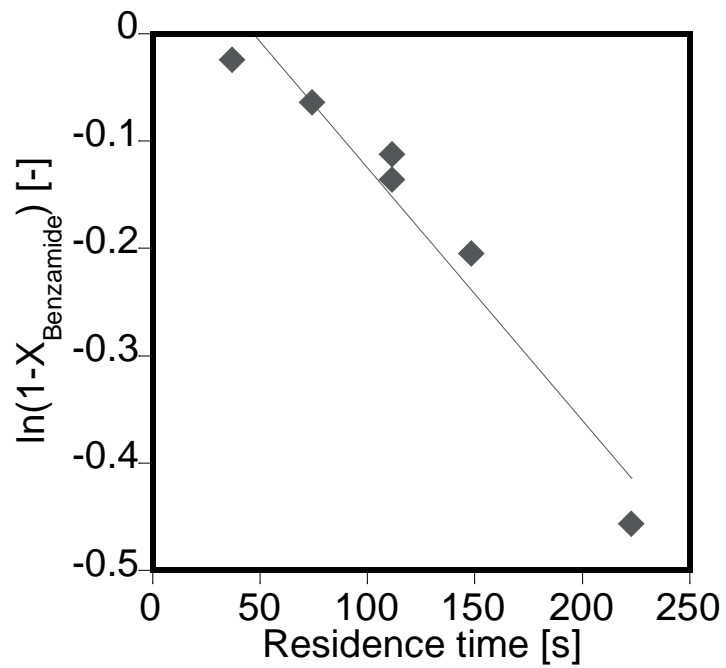


Figure 6-22 コンディショニング後 S/V 比 =1.84、25 MPa、400 °C の擬一次プロット

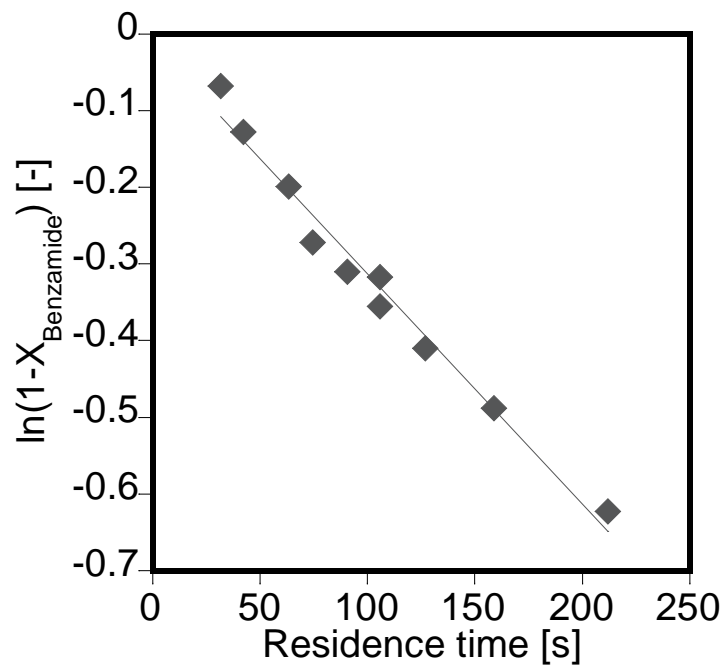


Figure 6-23 コンディショニング後 S/V 比 =1.84、35 MPa、400 °C の擬一次プロット

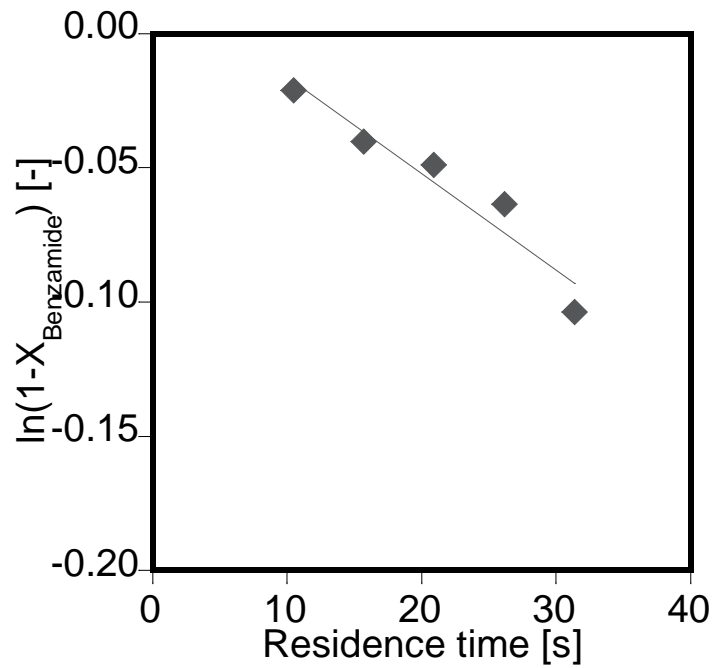


Figure 6-24 コンディショニング後 S/V 比 =4、25 MPa、400 °C の擬一次プロット

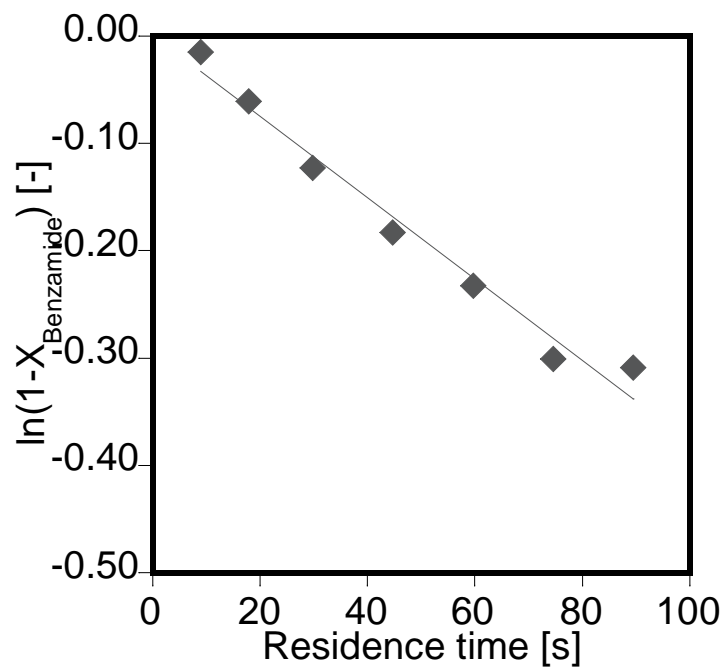


Figure 6-25 コンディショニング後 S/V 比 =4、35 MPa、400 °C の擬一次プロット

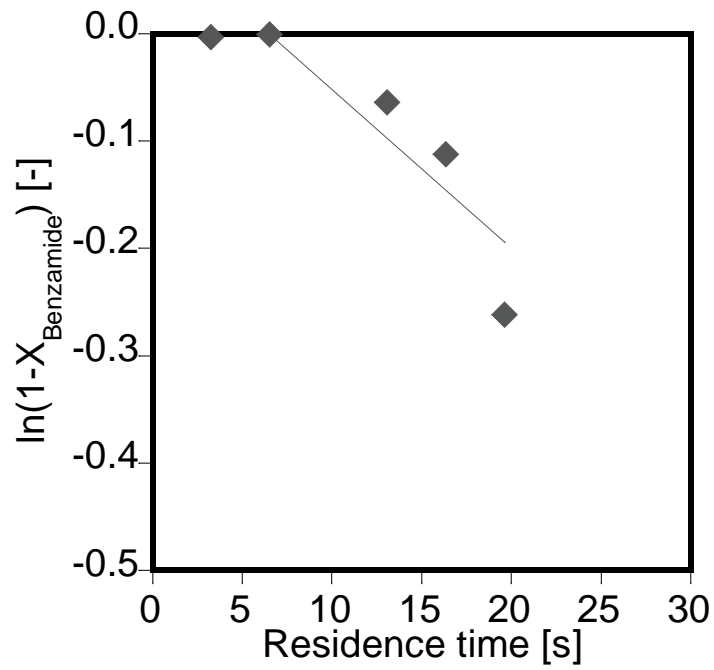


Figure 6-26 コンディショニング後 S/V 比 =8、25 MPa、400 °C の擬一次プロット

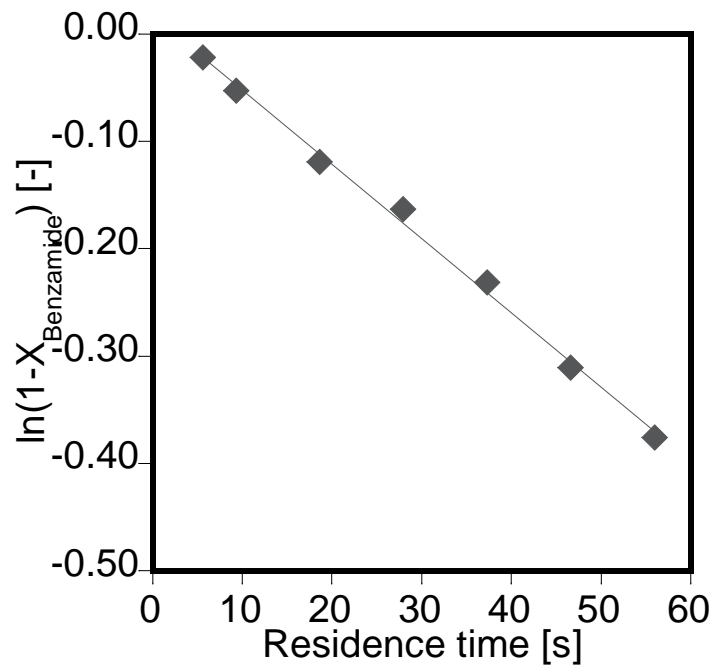


Figure 6-27 コンディショニング後 S/V 比 =8、35 MPa、400 °C の擬一次プロット

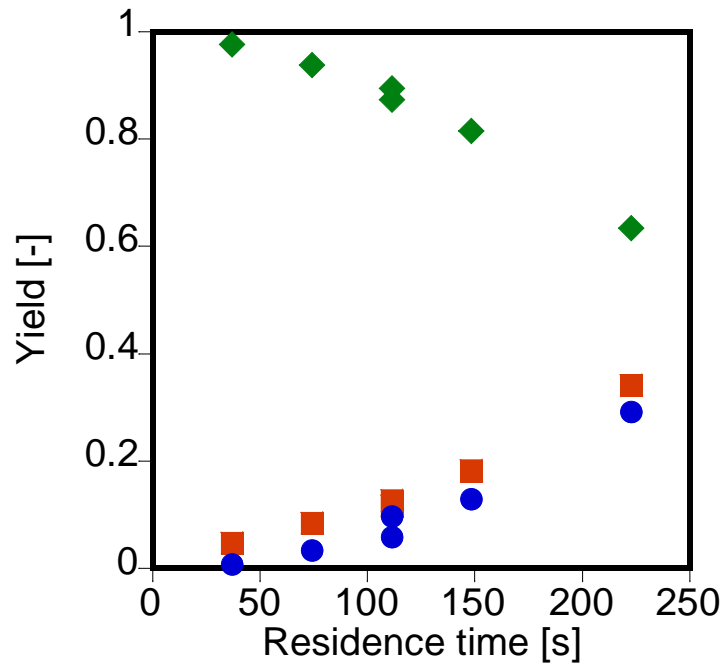


Figure 6-28 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 1.84、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

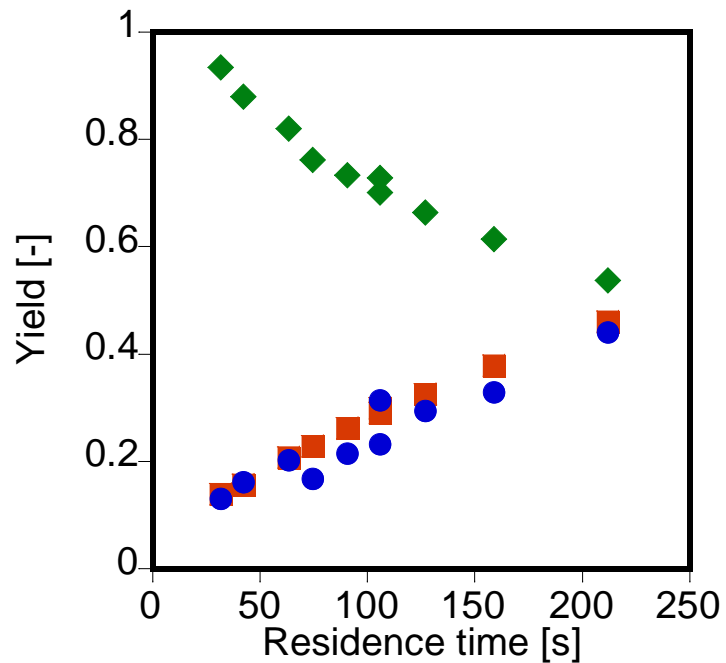


Figure 6-29 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 1.84、35 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)



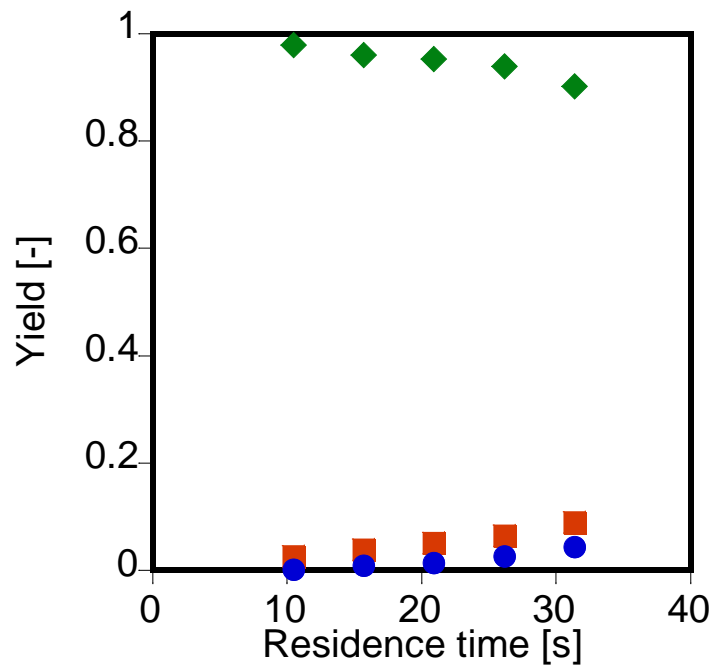


Figure 6-30 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 4、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

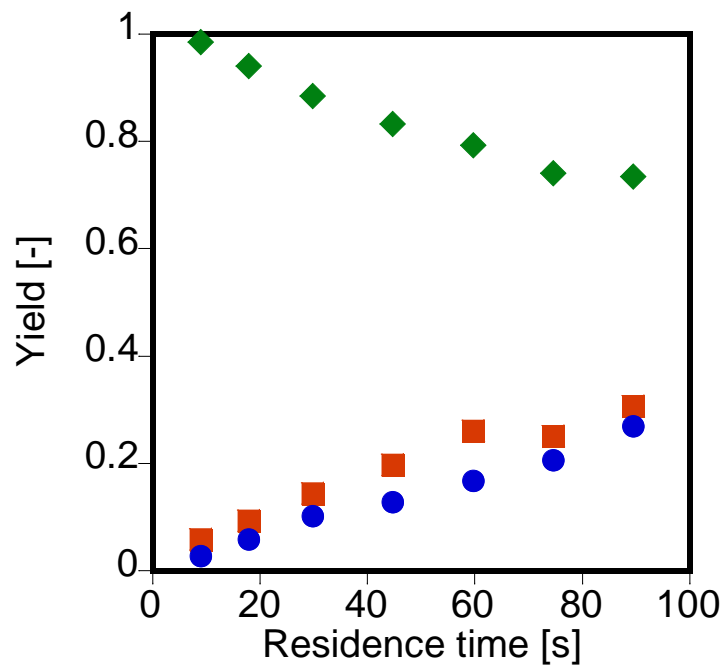


Figure 6-31 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 4、35 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

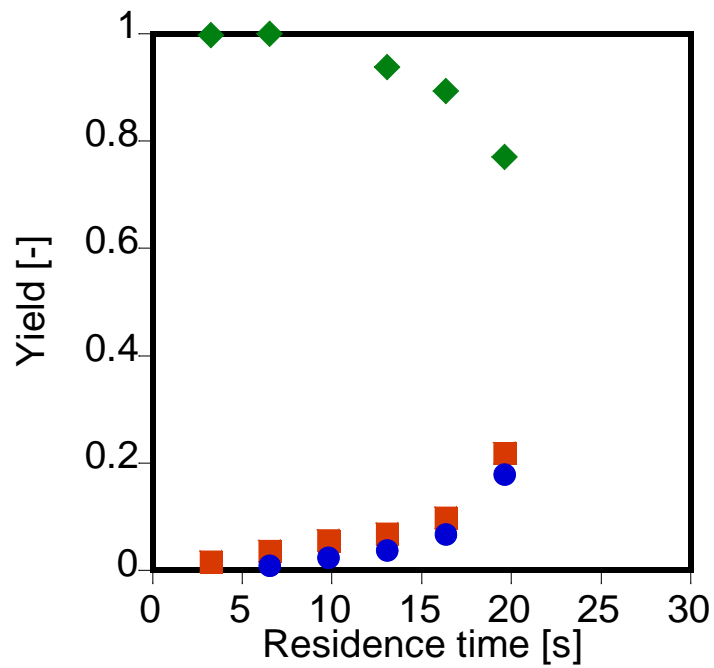


Figure 6-32 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 8、25 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

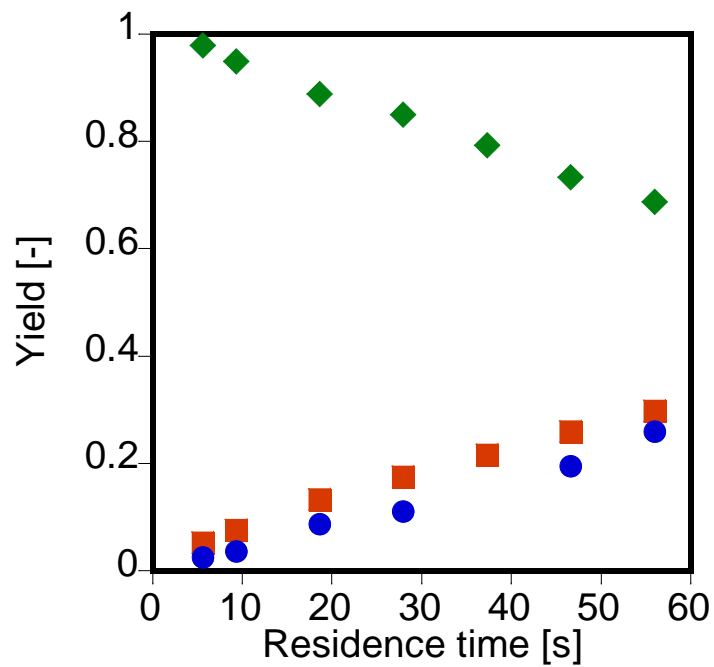


Figure 6-33 反応物と生成物の収率 (S/V 比 = 8、35 MPa)

(◆: Benzamide, ■: Benzoic acid, ●: Ammonia)

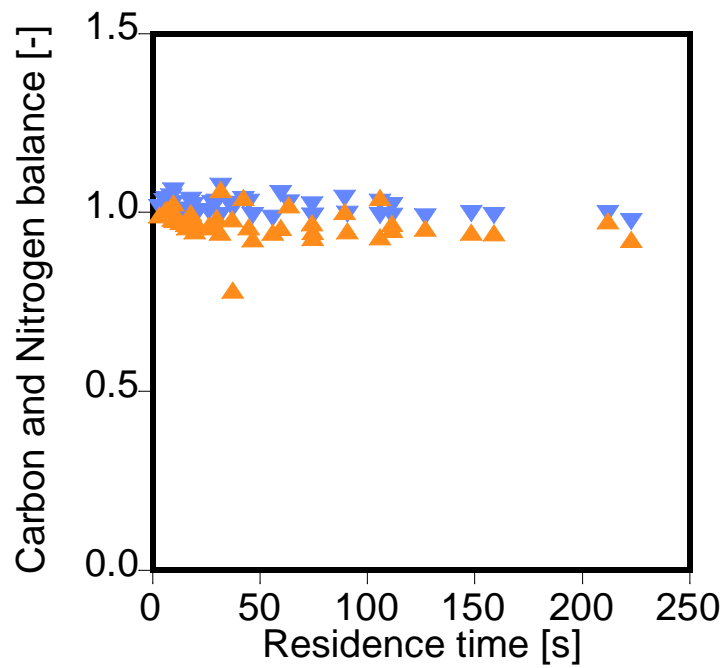


Figure 6-34 コンディショニング後における炭素収支と窒素収支  
( $\blacktriangledown$ : 炭素収支、 $\blacktriangle$ : 窒素収支)

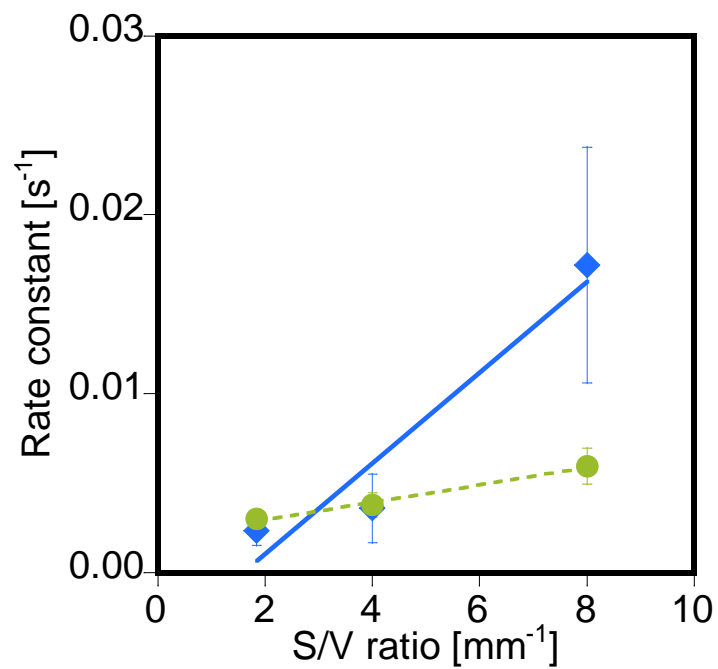


Figure 6-35 コンディショニング後の S/V 比と擬一次速度定数の関係  
( $\blacklozenge$ : 25 MPa,  $\bullet$ : 35 MPa)

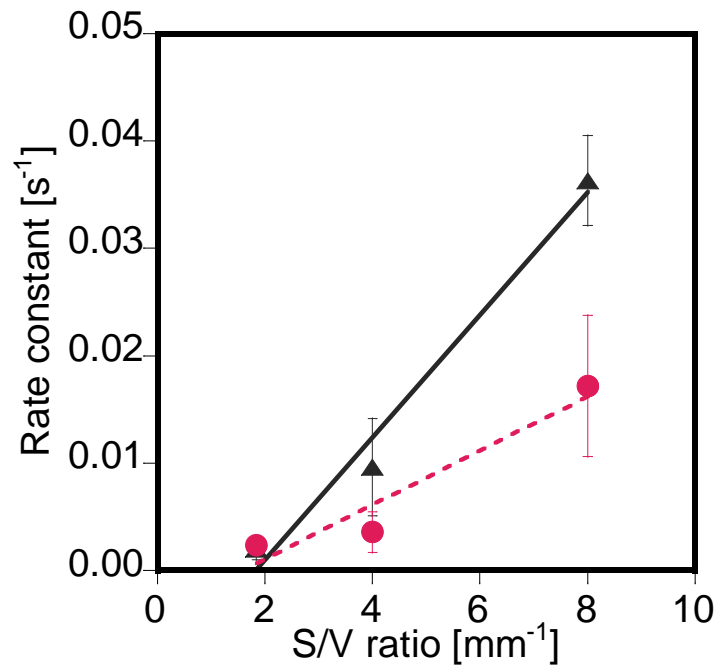


Figure 6-36 コンディショニング前後の反応速度定数の比較 (25 MPa)

(▲: コンディショニング前, ●: コンディショニング後)

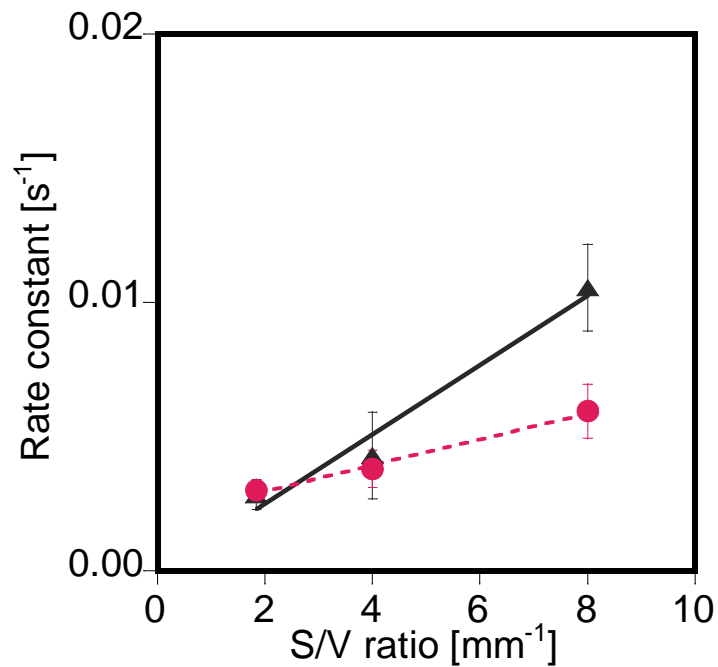


Figure 6-37 コンディショニング前後の反応速度定数の比較 (25 MPa)

(▲: コンディショニング前, ●: コンディショニング後)

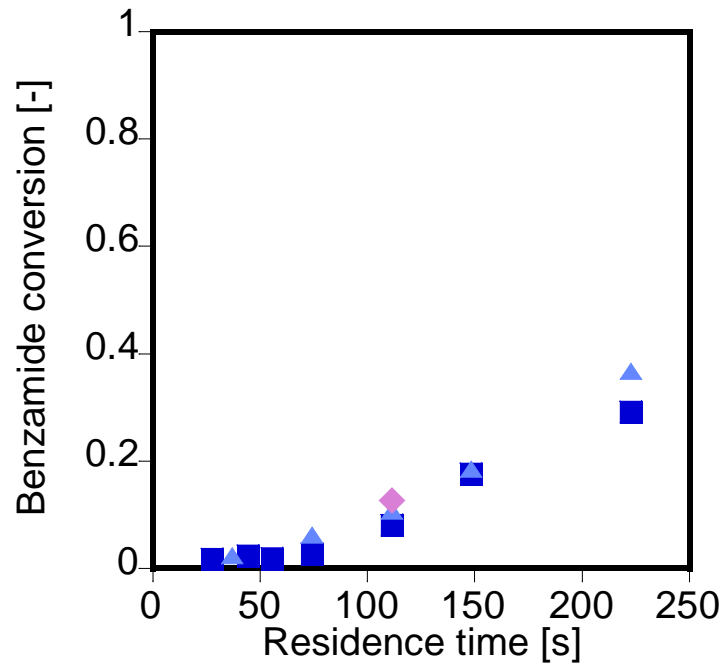


Figure 6-38 ベンズアミドの反応率 (S/V 比 = 1.84, 25 MPa)

(■: 1回目 ▲: 2回目, ◆: 3回目)

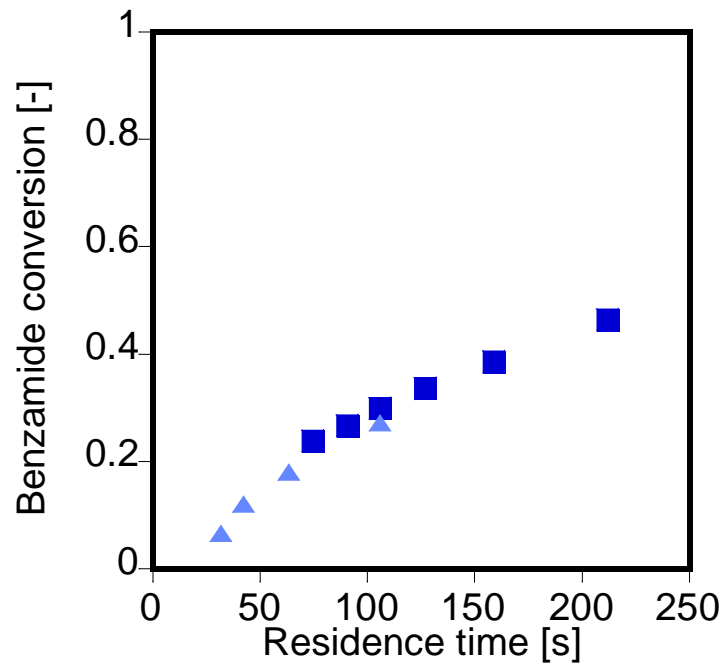


Figure 6-39 ベンズアミドの反応率 (S/V 比 = 1.84, 35 MPa)

(■: 1回目 ▲: 2回目)

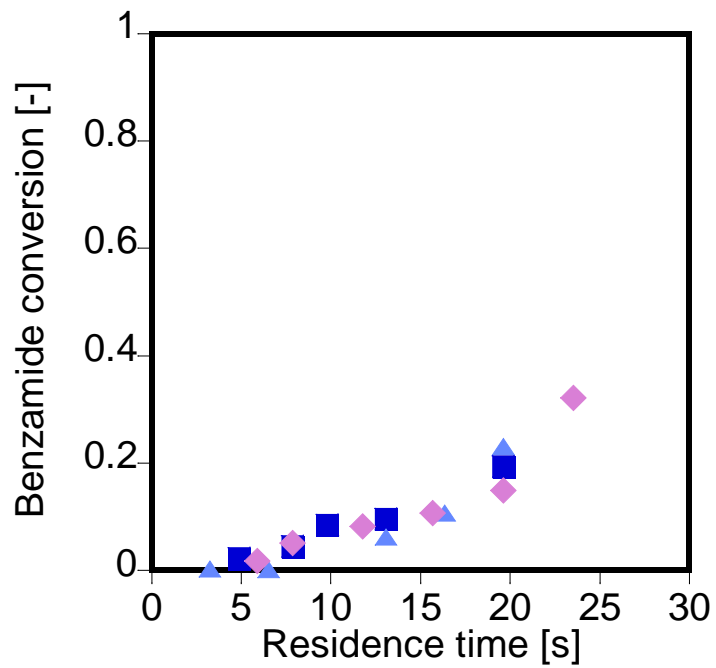


Figure 6-40 ベンズアミドの反応率 (S/V 比 = 8, 25 MPa)  
 (■: 1 回目 ▲: 2 回目, ◆: 3 回目)

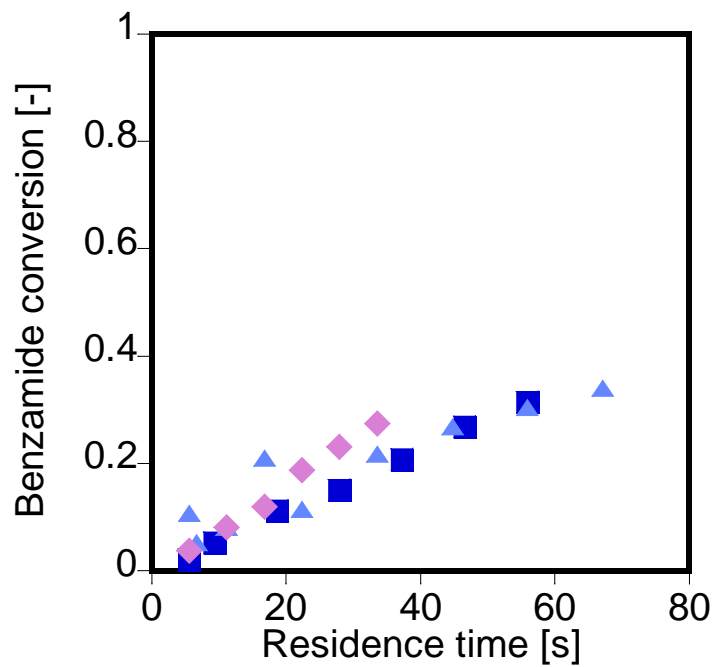


Figure 6-41 ベンズアミドの反応率 (S/V 比 = 8, 35 MPa)  
 (■: 1 回目 ▲: 2 回目, ◆: 3 回目)

Table 6-1 コンディショニング前後の反応速度定数

S/V ratio [mm <sup>-1</sup> ]	コンディショニング前		コンディショニング後	
	k (25 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (35 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (25 MPa) [s <sup>-1</sup> ]	k (35 MPa) [s <sup>-1</sup> ]
1.84	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.84 \times 10^{-3}$	$2.20 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-3}$
4	$9.67 \times 10^{-3}$	$4.29 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$	$3.79 \times 10^{-3}$
8	$3.63 \times 10^{-2}$	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.38 \times 10^{-2}$	$6.92 \times 10^{-3}$

## 7 結言

本研究では、ベンズアミドの加水分解反応に関する速度論的検討を通し、高温高压水中における均一反応および表面反応の寄与について定量的に明らかにすることを目指した。以下に、本研究で得られた知見を簡単に記す。

- ・高温高压水中での、ベンズアミド加水分解反応における生成物は、安息香酸とアンモニアであった。

- ・反応速度は  $S/V$  比依存性があり、 $S/V$  比が大きくなるにつれて反応速度は増加する傾向であった。

- ・圧力依存性は、25 MPa と 35 MPa 以上の範囲で大きく変化した。これは、400 °C における水密度とイオン積の圧力依存性の傾向と似ていた。

- ・温度依存性は、温度が高くなるほど反応速度が大きくなった。また、 $S/V$  比の依存性は、亜臨界域において見られなかった

- ・高温高压水中での、3,5-ジヒドロキシベンズアミド加水分解反応における生成物は、3,5-ジヒドロキシ安息香酸とアンモニアであった。

- ・3,5-ジヒドロキシベンズアミド加水分解反応は、35 MPa 以上において  $S/V$  比に関係なく、二次分解が起こっている可能性が確認された。

- ・25 MPa は表面反応の寄与が大きく、35 MPa 以上では均一反応の寄与が大きい。

- ・表面反応は塩基触媒反応であり、均一反応では酸または水触媒反応である可能性が示唆された。



本研究を通して得られた知見、高温高压水中の加水分解反応は低圧 (25 MPa)では、反応器表面に存在する金属酸化物による表面反応の寄与が大きい一方、高圧 (35 MPa 以上) では、水が協奏的に反応に関わる均一反応の寄与が大きく、Hammett 則による解析からも圧力に応じて表面反応と均一反応の寄与が変化するという上記の結果が裏付けられた。

本研究の成果はアミドの加水分解反応に限らず、酸塩基触媒反応一般に適用可能と考えられ、高温高压水中の反応速度や機構に関する基礎的検討を行う上で、非常に重要な役割を果たすと期待される。

最後に、本研究の今後の展望について述べる。本研究で得られた知見は、高温高压水を利用したプロセスの開発において、反応速度や反応機構を明らかにするために、把握しておくべき、重要な知見であると自負している。表面効果は一般的な有機反応である加水分解反応にも適用できる結果であったために、速度論的検討する際、均一相のみで検討するのは非常に危険であることが言えるだろう。表面効果を考慮して考察することで、真の反応速度について議論ができると思う。これにより、高温高压水を利用したプロセスの開発を考える上で、有用な情報を提供できるものと考えられる。

また、反応器表面に関しては、より詳細に検討を行うことで、表面反応における反応機構についてさらに知見を深めることが可能になると考えられる。

## 参考文献

- [1] 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, and 大岩俊雄, “下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動,” 環境工学研究論文集, vol. 46, pp. 175–186, 2009.
- [2] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, and H. Takada, “Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment,” *Water Res.*, vol. 40, no. 17, pp. 3297–3303, 2006.
- [3] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門. 東京: 丸善, 2008.
- [4] W. Wagner and A. Pruß, “The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, no. 2, pp. 387–535, 2002.
- [5] A. V. Bandura and S. N. LVov, “The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 1, pp. 15–30, 2006.
- [6] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, and M. Arai, “Acceleration of synthetic organic reactions using supercritical water: Noncatalytic Beckmann and pinacol rearrangements,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 9, pp. 1908–1918, 2000.
- [7] H. R. Patrick, K. Griffith, C. L. Liotta, C. a Eckert, and R. Glaser, “Near-critical water: A benign medium for catalytic reactions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 26, pp. 6063–6067, 2001.
- [8] S. Falamarzian, O. Tavakoli, R. Zarghami, and M. A. Faramarzi, “Catalytic hydrothermal treatment of pharmaceutical wastewater using sub- and supercritical water reactions,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 95, pp. 265–272, 2014.
- [9] M. Goto, M. Sasaki, and T. Hirose, “Reactions of polymers in supercritical fluids for chemical recycling of waste plastics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 1509–1515, 2006.
- [10] W. D. Lilac and S. Lee, “Kinetics and mechanisms of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation,” *Adv. Environ. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 9–16, 2001.
- [11] F. Zhao, B. Bhanage, M. Shirai, and M. Arai, “Heck reactions of iodobenzene and methyl acrylate with conventional supported palladium catalysts in the presence of organic and/or

- inorganic bases without ligands,” *Chemistry*, vol. 6, no. 5, pp. 843–8, 2000.
- [12] 荒井康彦, 超臨界流体のすべて. テクノシステム, 2002.
- [13] N. Segond, Y. Matsumura, and K. Yamamoto, “Determination of Ammonia Oxidation Rate in Sub- and Supercritical Water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 24, pp. 6020–6027, 2002.
- [14] 下田絵里子, “アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応に関する速度論的検討,” 東京大学修士論文, 2014.
- [15] 大山菜緒子, “酢酸の超臨界水酸化反応の速度論的解析における反応器表面及び反応圧力の効果,” 東京大学修士論文, 2008.
- [16] N. Boukis\*, V. Diem, U. Galla, and E. Dinjus, “Methanol Reforming in Supercritical Water for Hydrogen,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, pp. 467–485, 2006.
- [17] L. T. Boock and M. T. Klein, “Lumping strategy for modeling the oxidation of C1-C3 alcohols and acetic-acid in high-temperature water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 11, pp. 2464–2473, 1993.
- [18] P. Duan, L. Dai, and P. E. Savage, “Kinetics and mechanism of N-substituted amide hydrolysis in high-temperature water,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, no. 3, pp. 362–368, 2010.
- [19] H. P. Lesutis, R. Gläser, C. L. Liotta, and C. a. Eckert, “Acid/base-catalyzed ester hydrolysis in near-critical water,” *Chem. Commun.*, no. 20, pp. 2063–2064, 1999.
- [20] C. M. Comisar, S. E. Hunter, A. Walton, and P. E. Savage, “Effect of pH on ether, ester, and carbonate hydrolysis in high-temperature water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 3, pp. 577–584, 2008.
- [21] H. Oka, S. Yamago, J. Yoshida, and O. Kajimoto, “Evidence for a hydroxide ion catalyzed pathway in ester hydrolysis in supercritical water,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 41, no. 4, pp. 623–625, 2002.
- [22] P. Krammer and H. Vogel, “Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 16, no. 3, pp. 189–206, 2000.
- [23] P. Khuwijtjaru, T. Fujii, S. Adachi, Y. Kimura, and R. Matsuno, “Kinetics on the hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 99, no. 1, pp. 1–4, 2004.
- [24] J. Li and T. B. Brill, “Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 16 : Kinetics of

- Decarboxylation / Hydrolysis of Methyl Propiolate Ester and Decarboxylation of Propiolic Acid at 150 - 210 ° C and 275 Bar,” pp. 6171–6175, 2001.
- [25] M. Okazaki and T. Funazukuri, “Decomposition of acetamide and formamide in pressurized hot water,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 1517–1521, 2006.
- [26] P. G. Duan, S. Li, Y. Yang, Z. Z. Wang, and L. Y. Dai, “Green medium for the hydrolysis of 5-cyanovaleramide,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 771–777, 2009.
- [27] D. S. Lee and E. F. Gloyna, “Hydrolysis and oxidation of acetamide in supercritical water,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 8, pp. 1587–1593, 1992.
- [28] P. G. Duan, S. Li, Z. Z. Wang, and L. Y. Dai, “Hydrolysis kinetics and mechanism of adipamide in high temperature water,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, no. 8, pp. 1067–1072, 2010.
- [29] A. Krämer, S. Mittelstädt, and H. Vogel, “Hydrolysis of nitriles in supercritical water,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 21, no. 1998, pp. 494–500, 1999.
- [30] B. Izzo, M. T. Klein, C. LaMarca, and N. C. Scrivner, “Hydrothermal Reaction of Saturated and Unsaturated Nitriles: Reactivity and Reaction Pathway Analysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 1183–1191, 1999.
- [31] P. Krammer, S. Mittelstädt, and H. Vogel, “Investigating the Synthesis Potential in Supercritical Water,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 126–130, 1999.
- [32] M. Akizuki and Y. Oshima, “Kinetics of N-Substituted Amide Hydrolysis in Hot Compressed Water Using ZrO<sub>2</sub> Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 14, p. 3611–3617, 2015.
- [33] M. Faisal, N. Sato, A. T. Quitain, H. Daimon, and K. Fujie, “Hydrolysis and cyclodehydration of dipeptide under hydrothermal conditions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 15, pp. 5472–5477, 2005.
- [34] R. a Cox, “Benzamide hydrolysis in strong acids — The last word,” *Can. J. Chem.*, vol. 86, no. 4, pp. 290–297, 2008.
- [35] 日本化学会編, *化学便覧 基礎編 改訂5版*. 丸善, 2004.
- [36] 奥山格, *有機反応論*. 東京化学同人, 2013.
- [37] M. T. Klein, Y. G. Mentha, and L. A. Torry, “Decoupling substituent and solvent effects during hydrolysis of substituted anisoles in supercritical water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.

- 31, no. 1, pp. 182–187, 1992.
- [38] D. S. Lee, “Heterogeneous Oxidation Kinetics of Acetic Acid in Supercritical Water,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 12, pp. 3487–3492, 1996.
- [39] M. Sun, X. Wu, E. H. Han, and J. Rao, “Microstructural characteristics of oxide scales grown on stainless steel exposed to supercritical water,” *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 10, pp. 996–999, 2009.
- [40] M. Akizuki and Y. Oshima, “Effects of water density on acid-catalytic properties of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in supercritical water,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 84, pp. 36–42, 2013.
- [41] 化学工学会編, 基礎化学工学. 培風館, 1999.
- [42] 土屋莊次, はじめての化学反応論. 岩波書店, 2003.
- [43] N. A. Bhore, M. T. Klein, and K. B. Bischoff, “The delplot technique: a new method for reaction pathway analysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 313–316, 1990.

## 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年間に行った研究成果をまとめたものです。

主査の大島義人先生には、ゼミ・ディスカッションにおいて数多くのご助言をいただきました。ご助言をいただく度に、研究の進み方が定まり、こうして論文を書き終えることができました。深く感謝いたします。副査の戸野倉賢一先生には、面談を通して貴重なご助言をいただきました。自分では、気付けなかった視点について指摘していただいたことが、非常に参考になりました。心より感謝申し上げます。大友順一郎先生には、ゼミを中心に指摘をいただきました。心から御礼申し上げます。大島・大友研究室の諸先輩方・スタッフの方にも大変お世話になりました。大島研究室、助教の秋月信さんには、研究テーマの選定、機器の使い方、実験の進め方などあらゆる場面において様々なアドバイスをいただきました。色々、話を聞いてくださり大変お世話になりました。誠に感謝しております。特任研究員の根津友紀子さんとは、お話をしていく中で最初は人見知りの私が、研究室に馴染めるようになりました。ありがとうございます。環境安全管理室特任専門員の主原愛さんには、ゼミ後に話を聞いてくださったことにとっても感謝しております。おかげで不安な気持ちが楽になりました。D2の下田絵里子さんには、入学する前から試験対策でお世話になりました。M2になってから席が後ろになり、いろいろ気を使っていたきました。ありがとうございます。大島・大友研と吉永研の同期たちがいたおかげで、毎日楽しい生活ができました。ありがとうございます。後輩たちにも感謝しております。特にM1の井上拓紀君には、毎週金曜日にご飯を作るというイベントのおかげで、後輩たちと接するきっかけになり、話をする機会が増えるようになりました。ありがとうございます。

また、生活の様々な面で支えとなってくれた友人たちにも、深く御礼を申し上げます。最後に、これまでの長い学生生活を支えてくれた両親に感謝と敬意を表します。

2016年2月25日

藤岡 奈々恵