



Title	マイクロハニカム構造を有する固体酸の開発とその特性評価
Author(s)	佐藤, 慶孝
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11479号
Issue Date	2014-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11479
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55432
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshitaka_Satoh.pdf



マイクロハニカム構造を有する 固体酸の開発とその特性評価

Synthesis and Characterization of Solid Acids Having
a Monolithic Microhoneycomb Structure

2014 年

北海道大学大学院 総合化学院

総合化学専攻

佐藤 慶孝

目次

第 1 章

序論	1
1.1. 固体酸	1
1.1.1 イオン交換樹脂	1
1.1.2. 固体酸触媒	2
1.1.3. 固体酸の形状	3
1.2. 流通式反応器	5
1.2.1. 固定床反応器	6
1.2.2. 流動床反応器	7
1.2.3. マイクロリアクター	7
1.3. マイクロハニカム	9
1.3.1. 氷晶テンプレート法	9
1.3.2. マイクロハニカム状材料の特徴	10
1.4. 本研究の目的と内容	11
1.5. 参考文献	13

第 1 部

マイクロハニカム状イオン交換樹脂の開発	17
---------------------	----

第 2 章

マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂の開発	19
2.1. 緒言	19
2.2. 実験	20
2.2.1. 試薬	20
2.2.2. 試料作製方法	20
2.2.3. 評価方法	21
2.2.4. 触媒活性評価方法	22
2.3. 結果と考察	22
2.3.1. マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂の構造	22
2.3.2. イオン交換容量	24

2.3.3. 合成条件の影響	...	26
2.3.4. イオン交換帯の移動挙動	...	28
2.3.5. 触媒活性評価	...	28
2.4. 結言	...	29
2.5. 参考文献	...	30
 第3章		
マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の開発		31
3.1. 緒言	...	31
3.2. 実験	...	31
3.2.1. 試薬	...	31
3.2.2. 試料作製方法	...	32
3.2.3. 評価方法	...	33
3.3. 結果と考察	...	33
3.3.1. マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の構造	...	33
3.3.2. マイクロハニカム状金属担持炭素の構造	...	36
3.3.3. 焼成温度による影響の検討	...	38
3.4. 結言	...	41
3.5. 参考文献	...	41
 第2部		
マイクロハニカム状多孔質材料への 酸点導入による新規固体酸の開発		43
 第4章		
マイクロハニカム状 Nafion 樹脂固定化シリカの開発		45
4.1. 緒言	...	45
4.2. 実験	...	46
4.2.1. 試薬	...	46
4.2.2. 試料作製方法	...	47
4.2.3. 細孔構造制御方法	...	48
4.2.4. 評価方法	...	48
4.2.5. 触媒活性評価方法	...	49

4.3. 結果と考察	...	52
4.3.1. マイクロハニカム状Nafion 樹脂固定化シリカの構造	...	52
4.3.2. マイクロハニカム状シリカへの Nafion 樹脂の固定化の検討	...	56
4.3.3. 酢酸とエタノールのエステル化反応を用いた触媒活性評価	...	57
4.3.4. エージングによる細孔構造制御	...	61
4.3.5. ドデカン酸とエタノールのエステル化反応を用いた 触媒活性評価	...	66
4.4. 結言	...	67
4.5. 参考文献	...	68
 第 5 章		
マイクロハニカム状ヘテロポリ酸固定化シリカの開発		71
5.1. 緒言	...	71
5.2. 実験	...	71
5.2.1. 試薬	...	71
5.2.2. 試料作製方法	...	72
5.2.3. 評価方法	...	73
5.2.4. 触媒活性評価方法	...	74
5.3. 結果と考察	...	74
5.3.1. マイクロハニカム状ヘテロポリ酸固定化シリカの構造	...	74
5.3.2. 固定化したヘテロポリ酸の安定性	...	76
5.3.3. 触媒活性評価	...	77
5.4. 結言	...	78
5.5. 参考文献	...	79
 第 6 章		
マイクロハニカム状スルホ基固定化シリカの開発		81
6.1. 緒言	...	81
6.2. 実験	...	82
6.2.1. 試薬	...	82
6.2.2. 試料作製方法	...	82
6.2.3. 評価方法	...	84
6.2.4. 触媒活性評価方法	...	85

6.3. 結果と考察	...	85
6.3.1. マイクロハニカム状スルホ基固定化シリカの構造	...	85
6.3.2. スルホ基固定化条件のスルホ基固定化量に与える影響	...	88
6.3.3. スルホ基固定化による細孔構造に与える影響	...	89
6.3.4. 触媒活性評価	...	90
6.4. 結言	...	92
6.5. 参考文献	...	92
第7章		
マイクロハニカム状スルホ基固定化カーボンの開発		95
7.1. 緒言	...	95
7.2. 実験	...	97
7.2.1. 試薬	...	97
7.2.2. 試料作製方法	...	97
7.2.3. 細孔構造制御方法	...	98
7.2.4. 評価方法	...	98
7.2.5. 触媒活性評価方法	...	99
7.3. 結果と考察	...	99
7.3.1. マイクロハニカム状スルホ基固定化カーボンの構造	...	99
7.3.2. 焼成条件の細孔構造およびスルホ基固定化量に与える影響	...	102
7.3.3. 触媒濃度の細孔構造およびスルホ基固定化量に与える影響	...	104
7.3.4. エージングによる細孔構造制御	...	106
7.3.5. 触媒活性評価	...	106
7.4. 結言	...	111
7.5. 参考文献	...	112
第3部		
マイクロハニカム状材料の流通特性の評価		115
第8章		
マイクロハニカム状材料の滞留時間分布		117
8.1. 緒言	...	117
8.2. 実験	...	118
8.2.1. 試薬	...	118

8.2.2. 試料作製方法	・・・ 118
8.2.3. 評価方法	・・・ 119
8.2.4. 滞留時間分布測定方法	・・・ 119
8.3. 結果と考察	・・・ 122
8.3.1. マイクロハニカム状材料の滞留時間分布	・・・ 122
8.3.2. マイクロハニカム状材料と管型反応器の 滞留時間分布の比較	・・・ 124
8.3.3. マイクロハニカム状材料と粒子充填層反応器の 滞留時間分布の比較	・・・ 126
8.4. 結言	・・・ 129
8.5. 参考文献	・・・ 129
総括	133
謝辞	135
研究業績	137

第1章

序論

1.1. 固体酸

固体酸とは、酸の定義を満たす固体の総称であり[1]，工業的にイオン交換反応や酸触媒反応に利用されている。特に，純水製造やアミノ酸の精製，焼酎の精製など，水が関与する様々なイオン交換反応には，主に酸性イオン交換樹脂が用いられている[2]。また，アルキルベンゼンやメチルアミンの製造など，様々な酸触媒プロセスに固体酸が利用されている[3]。本節ではこれら酸性イオン交換樹脂や酸触媒として利用される固体酸（固体酸触媒）について概説する。

1.1.1. イオン交換樹脂

イオン交換反応とは「固相と液相間で可逆的にイオンの交換が起きる現象」である。そして，イオン交換反応を行う固体（イオン交換体）の中で樹脂にイオン交換反応が起こる官能基を導入したものがイオン交換樹脂である。現在では，スチレン-ジビニルベンゼンの共重合体の樹脂にイオン交換基を導入したものが広く利用されている[2]。イオン交換樹脂は導入したイオン交換基により強酸性イオン交換樹脂（ $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ），弱酸性イオン交換樹脂（ $-\text{COOH}$ ），強塩基性イオン交換樹脂（ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 等），弱塩基性イオン交換樹脂（ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ），キレート樹脂（ $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})$ 等）に分類される[4]。

酸性基を持つイオン交換樹脂は固体酸であり，1.1.節で示したように水処理の用途に用いられる。例えば，強酸性イオン交換樹脂は純水の製造，アミノ酸の吸着濃縮や非極性溶媒中の水分除去など，弱酸性イオン交換樹脂は純水の製造や糖液の脱塩などに用いられる[4]。また，強酸性イオン交換樹脂は含水系の反応で固体酸触媒としても利用されている（1.1.2.節参照）。

1.1.2. 固体酸触媒

触媒とは一般的に、反応中に消費されることなしに化学反応の速度を増加させる物質と定義され[5]、酸触媒はブレンステッド酸またはルイス酸が触媒の活性点として機能する物質のことである。酸触媒は現在多くの反応で用いられており[3,6]、クラッキングプロセスや石油化学品の生成などの石油産業には固体酸触媒が広く用いられている。

しかし、フリーデル・クラフツ反応やエステル化反応、水和反応、加水分解反応など反応系に水を含む多くの反応では、固体酸ではなく、安価な硫酸やフッ酸などの液体酸が利用されている。しかし液体酸を用いたプロセスでは、反応後に反応系から触媒を分離するためには中和を行う必要があり、中和により生成した塩は再利用されることなく副生成物として廃棄される。このため、液体酸を触媒として用いると、環境負荷が大きくエネルギー効率が悪くなってしまう。つまり、液体酸触媒プロセスはエネルギー消費量の低減のためには限界があるプロセスである[7]。環境負荷の小さい化学反応プロセスの実現のためには、液体酸の代替として反応系からの分離が容易であり、中和を必要としないことから中和塩が生成せず、また再利用も容易な固体酸触媒を使用することが推奨されている[5,8]。

以前より含水系で用いられる液体酸の代替として利用可能な固体酸触媒の開発が進められている。しかし多くの固体酸触媒は、その活性点が水により被毒されて著しく活性が低下するため、含水系での利用が困難である。例えば、シリカ-アルミナやニオブ酸などは固体酸触媒として化学プロセスに用いられているが、その固体酸性が酸性のヒドロキシル基に由来するものであり、含水系ではヒドロキシル基の脱水反応により酸強度が減少してしまう[7]。

ゼオライトも強い固体酸性と規則的なミクロ孔（分子形状選択性）を持つため、広く触媒として用いられているが[9-16]、含水系の反応では著しく活性が低下する。高シリカゼオライトである H-ZSM-5 は水中でも酸触媒として機能することが報告されているが[17]、利用できる反応が限られている。

2 種以上のオキソ酸が脱水縮合したヘテロポリ酸は触媒として重要な物性である酸性と酸化力を併せ持ち、構成イオンを精密に変えることにより特性を変化させることができるため、実際の工業プロセスでも利用されている[8,18]。しかし、ヘテロポリ酸は一般的に水に容易に溶けるため、含水系の反応では固体酸触媒として利用できない。この問題を解決するため、部分中和やシリカなどに担持することにより水に対する安定性を向上させる検討が行われている[8,17,19,20]。

固体酸触媒として用いられるイオン交換樹脂の多くはスチレン-ジビニルベンゼン

系の強酸性イオン交換樹脂であり、アルキル化、エステル化、アルドール縮合など多くの反応に利用されている[21-26]。しかし、酸性イオン交換樹脂の酸強度が低いため、その利用の拡大には限界があった[26]。この問題の解決のため、従来のスチレン-ジビニルベンゼン系のイオン交換樹脂よりも高い酸強度をもつ Nafion 樹脂の利用が検討されている[27,28]。

このように、水が関与する分野において様々な検討や改良が行われているものの、工業的に広く利用可能な固体酸触媒の開発は十分に進んでいない。

1.1.3. 固体酸の形状

イオン交換樹脂は粒子状、膜状、繊維状など様々な形状に成形して利用されている。その中でも粒子状のイオン交換樹脂は現在もっとも一般的に用いられており、工業的には約 500 μm 程度のものがよく用いられている。膜状のイオン交換樹脂は海水からの製塩[2]や電池用固体高分子電解質などに[29,30]、繊維状のイオン交換樹脂は粒子状と比較して流体との接触面積が大きいため、迅速なイオン交換が求められる流水中の金属イオンの吸着などに用いられている[2]。

ここで、粒子状のイオン交換樹脂を工業的に利用する際には、粒子は反応塔に充填して利用される。そして、その樹脂塔に処理流体を通過させてイオン交換反応を行い、イオン交換樹脂に吸着したイオンは酸の通水により脱着される。このイオン交換反応と再生を何度も繰り返されたため、再生剤である酸の利用率を向上させるために、イオン交換樹脂はイオン交換塔一杯に充填して利用される[31]。しかし、そのような充填塔内部では流体と接触できずに利用されないイオン交換樹脂が存在してしまう。そのため、結果的に充填塔の処理効率が低下し、目的とする性能を発揮させるためには理論的に必要な量以上の大量のイオン交換樹脂を用いる必要がある。

この問題は、イオン交換樹脂を樹脂塔内で効率的に利用できる形状に成形することにより解決できる。その理想的な形状の一つとして、イオン交換樹脂内に連続的にマクロ孔が導入されたモノリスが提案されている[32-34]。この形状に成形することにより、イオン交換樹脂の流通系での性能の指標として用いられるイオン交換帯長さ（イオン交換が起きていない未イオン交換領域と、既にイオン交換が終わったイオン交換領域の混合領域の長さ）が、粒子状に成形された場合よりも大幅に短くなることが報告されている。つまり、イオン交換帯長さが短くなることにより樹脂内で均一にイオン交換反応が進行し、樹脂の効率的な利用が示唆されている。

また、固体触媒は触媒プロセスに合わせて、粉状、球状、円柱状など様々な形状の粒子に成形されて利用される（表 1-1）。固体酸触媒内の“触媒として機能する酸点”

表 1-1 一般的な固体触媒の形状とプロセス[5,35]

形状	触媒プロセス
粉体状	流動床反応器 アクリロニトリル製造
不定形顆粒状	アンモニア合成
球状粒子状	水素化脱硫反応 触媒改質反応
円柱状	断熱型反応器
押し出し形状	水素化脱硫反応
リング状	炭化水素の水蒸気改質反応 ブタン・エチレン酸化反応
モノリス	自動車の排ガス浄化

は、固体内部の細孔内に存在する。このため、大きな粒子を用いると、反応基質が内部に存在する酸点まで移動するのに必要な時間が長くなり、材料の中心付近に存在する酸点まで反応せずに拡散することが困難となる。つまり、細孔内の反応物／生成物の拡散が反応の律速段階となり（細孔内拡散律速）、触媒全体を有効に利用することができない。さらに、大きな粒子を用いた場合には反応器内でバイパスが生じるという問題もある[36]。

上述した問題は粒子径を小さくことにより解決できるが、今度は反応器内を流体が通過する際の抵抗が大きくなるという問題がある。大きな流体抵抗が生じると、流体を通過させるために反応器の上流側から高い圧力をかける必要があり、多くのエネルギーが消費されてしまう。反応器を通過させる流体の速度を小さくすることにより流体抵抗を低減できるが、流速が遅いと触媒粒子外での反応基質の拡散が困難となり（外部拡散律速）、反応プロセスの収率が低下するという問題が生じる。つまり、粒子に成形した場合では流体に対する抵抗の低減と材料の有効利用が両立できない。このように、粒子状に成形した場合には固体触媒の効率的な利用と低い流体抵抗を両立できない。このため、反応器内を反応流体が通過する際に生じる流体抵抗と、拡散の影響を考慮した見かけの触媒活性が最適となるように触媒の形状と寸法を適切に選択する必要がある[5]。

実際には、反応プロセスの転化率や選択率、局所的に反応が進行することによる触媒の失活の抑制などの観点から触媒全体が有効に利用できる（触媒有効係数が1近くある）ことが求められる[37]。このため、多孔質の触媒に存在する細孔内の拡散およ

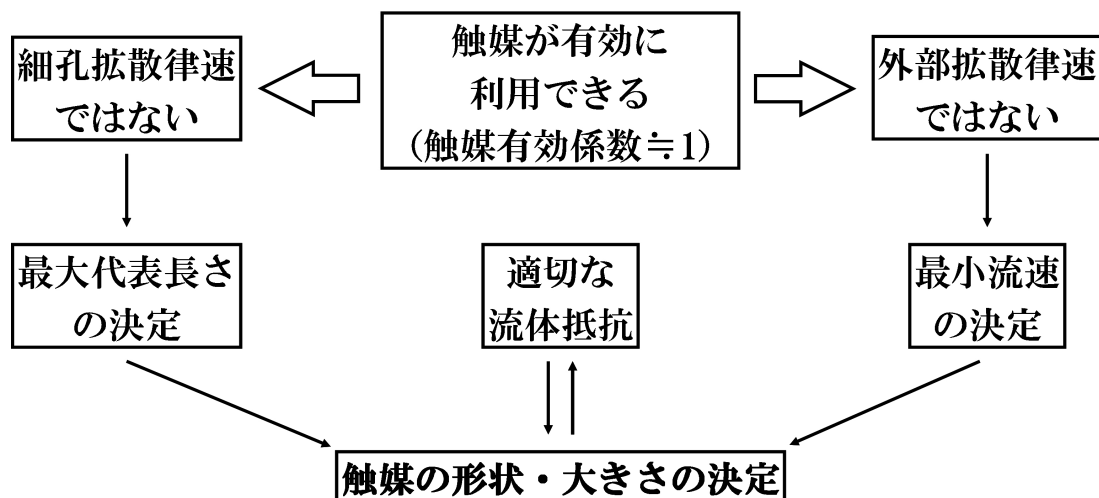


図 1-1 固定床反応器に用いられる工業触媒の寸法・形状の決定スキーム

参考文献[37]より引用した

び触媒粒子間に存在する流路内の反応物の拡散が律速にならないように触媒の代表長さ（触媒の体積／触媒の外表面積）および流速が選択される必要がある。続いて，許容できる流体抵抗になるように充填層の空隙率が選択される。例えば，一般的な円柱状のペレットを用いた場合の充填塔の空隙率は 0.30 から 0.35 だが[37]，流体抵抗の低減のためにより大きな空隙率が求められる場合には，押し出し形成によりらせん状など大きな充填層の空隙率を達成できる形状に成形されて利用される。最終的に，求められた触媒の代表長さや空隙率を満足する条件で触媒の寸法・形状が選択される（図 1-1） [37]。

1.2. 流通式反応器

1.1.3.節で示したようにイオン交換樹脂や固体触媒は反応に合わせて様々な形状に成形される。工業的には，成形した粒子は反応器に充填し，反応器に流体を通過させて利用される。本節ではこのような流通系で用いられる反応器として，従来から広く用いられている固定床反応器，流動床反応器に着目して，それぞれの反応器の利点・欠点について概説する。さらに，新しい反応器として着目されているマイクロリアクターについて述べる。

表 1-2 固定床・流動床反応器，マイクロリアクターの利点と欠点[36]

固定床 反応器	利 点	運転コスト・メンテナンスコストが低い 触媒の損失が少ない 様々な運転条件・触媒接触時間で利用可能 触媒充填量が多い（滞留時間が長い） 必要な装置・設備が少ない
	欠 点	小さな粒子を用いると，流体抵抗が高い（運転コストの増大） 大きな粒子を用いると，粒子内の拡散抵抗が高い 反応器内の温度分布が大きい（温度制御・反応速度制御が困難） チャネリングが生じる 触媒の再生・交換が困難
流動床 反応器	利 点	触媒の除去・再生が容易 固体触媒の迅速な混合が可能（基質と触媒との均一な接触が可能） 反応器内の均一な温度分布，温度制御が容易 粒子内の拡散が容易（小さな粒子径の触媒を用いるため）
	欠 点	多くの装置・設備が必要（熱交換器，多くのバルブ・パイプ等） 運転コスト・メンテナンスコストが高い 利用できる運転条件が狭い（基質の滞留時間が短い） 触媒の損失が大きい
マイクロ リアクター	利 点	微量の合成が可能（安全な合成が可能） シャープな滞留時間分布 反応器内の均一な温度分布 不均一反応を効率よく行える
	欠 点	固体触媒の固定化が困難 処理量が少ない

1.2.1. 固定床反応器

運転コスト・メンテナンスコストが低く，経済的な反応プロセスを実現できることから，現在工業的に用いられているイオン交換塔や，水蒸気改質やアンモニア合成などの多くの反応で固定床反応器が用いられている。特に，大量処理・大量生産を必要とするプロセスで利用されることが多く[38]，長時間触媒の性能を維持することが求められる際や高圧が必要な反応にも利用される。また，流動床反応器と比較して適用できる運転条件が広い，触媒充填量を多くする（反応基質と触媒の接触時間を長くす

る) ことができるという利点をもつ。

固定床反応器の適用が困難なものとして、反応器内を流体が通過する際に大きな流体抵抗が生じる反応や、効果的な熱供給および熱除去が困難な反応が挙げられる[37]。例えば、ナフサの接触分解反応やエチルベンゼンの脱水素反応などの大きな吸熱を伴う反応の場合には、反応器の温度の急激な低下により目的の収率を得ることができないため、一般的に用いられている断熱反応器が使用できない。この場合には、反応器をいくつかに分け、その反応器間に熱交換器を配置するなどの工夫がなされている。また、大きな発熱を伴う反応の場合にも、反応の進行による反応器温度の上昇による反応平衡のずれや選択性の低下、触媒の安定性などの観点から断熱反応器を用いることができない。このような場合には、多管式反応器やラジアルフロー型反応器の使用が検討される。

さらに、固定床反応器を用いると、1.1.3.節で示したように触媒の効率的な利用と流体抵抗の低減の両立が困難となるという欠点がある。現在、反応器内部の流体抵抗と粒子内部の拡散抵抗の低減を両立するために、固定床反応器に粒子ではなくハニカムを充填することが試みられている[36]。

1.2.2. 流動床反応器

流動床反応器は固定床反応器と比較して、反応器内で迅速な熱交換を行うことが出来るため[39–41]、容易に均一な温度分布を達成することができる。これから、固体触媒を用い、かつ均一な温度分布が必要な場合には流動床反応器がよく用いられる[38]。また、一般的に流動床反応器は固定床反応器と比較して、反応器内の均一な濃度分布を達成でき[42]、流体通過時に生じる圧力損失や物質移動による抵抗を小さく抑えることができる。さらに、流動化を容易にするために、一般的に固定床反応器と比較して粒子サイズの小さいペレット（150 μm 以下の粉体触媒など）が用いられるため[35,43]、固定床反応器と比較して拡散律速になりづらいという利点もある。しかし、流動床反応器には多くの設備が必要なために製造コストが高くなる、また流動化を達成するために高速で流体を流す必要があるために運転コストが高くなる、触媒と反応基質の接触時間の制御が困難といった問題がある。

1.2.3. マイクロリアクター

固体触媒の固有の触媒活性を引き出し、高い選択率を達成するためには、反応器内の物質移動や熱移動の抵抗を可能な限り低くし、反応物の滞留時間や触媒接触時間を

適切に制御する必要がある。表 1-2 に示したように、広く用いられている固定床反応器では、熱の効率的な移動が困難であり、物質移動の抵抗を低減するために小さな粒子を用いると、流体抵抗が大きくなり運転コストが増大する。また、流動床反応器を用いた場合では、物質や熱の移動は迅速に行うことができるが適切な滞留時間の選択が困難であり、また運転コストが高いという欠点がある。現在、物質・熱移動の抵抗が低く、反応物の滞留時間を適切に制御できる反応器として、マイクロリアクターが着目されている。

マイクロリアクターは流路がマイクロメートルオーダーの反応器の総称である。マイクロリアクターは単位体積あたりの流路面積、いわゆる外表面積が従来の反応器と比べて非常に大きいという特徴をもつ[44]。熱の移動は流路面積に比例するため、マイクロリアクター内の熱の移動速度は従来の反応器に比べて非常に大きくなる[44,45]。また、反応器のサイズが従来の反応器に比べて小さいため、微量の合成が可能、安全な合成実験が可能である[46,47]。例えば、迅速な反応条件のスクリーニングや[48]、爆発の危険性がある反応にマイクロリアクターが用いられる[46]。また、大きな反応器を用いた際に生じる反応物の濃度勾配により反応転化率・選択率の減少は、マイクロリアクターを用いることにより防ぐことができると考えられる。さらに、マイクロ流路内では反応基質同士の接触が容易なため、不均一反応を効率よく行うことができる[49]、従来の反応器と比べて圧力損失を小さく抑えることができるなどの特徴もある[50]。加えて、反応器内部での反応基質の滞留時間が理想的な押し出し流れに近いことも報告されており、高効率な反応制御が期待されている[44]。

マイクロリアクターとして、ガラスをフォトリソグラフィにより加工したものが広く用いられており[51–53]、その他にもシリコン[46]やステンレス鋼[45]、プラスチック[48]など様々な材質のものが製造されている。しかし、マイクロリアクターの製造時において広く用いられているフォトリソグラフィでは薬品処理などが必要であり[51]、環境負荷が大きいという問題がある。また、一般的に金属を加工することにより成形する方法では、多くの流路を低コストで作製することは困難である。さらに、マイクロリアクターのチャンネル内に固体触媒を導入が困難であり[54]、導入できても流体抵抗が非常に大きくなるため、触媒化学においてマイクロリアクターの研究は十分に進んでいない[44]。このようにマイクロリアクターは従来の流通系の反応器である固定床反応器と流通式反応器では困難であった問題を解決する特徴を有するにもかかわらず、固体酸触媒への応用は困難であった。

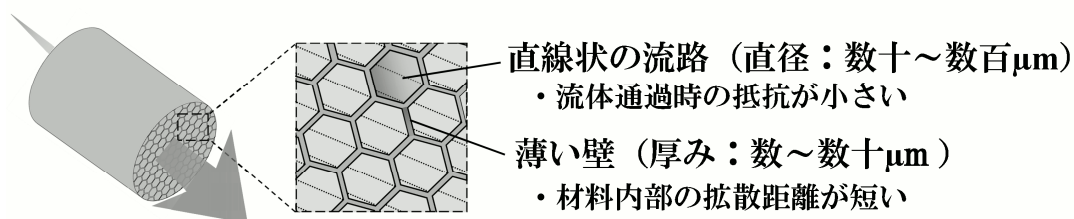


図 1-2 マイクロハニカム状材料の概要

1.3. マイクロハニカム

1.2.3.節で示したように、マイクロリアクターは優れた特性を持つにもかかわらず、マイクロリアクター内に固体を固定化することが困難なため、固体酸への応用は困難であった。この問題の解決策として、固定床反応器にマイクロ流路をもつハニカムを固定化して利用することが考えられる。本論文では、マイクロ流路をもつハニカムとして氷晶テンプレート法により成型可能なマイクロハニカム状材料（図 1-2）に着目する。本節では、まずマイクロハニカム構造への成型を可能とする氷晶プレート法について概説し、続いてマイクロハニカム状材料の特徴について述べる。

1.3.1. 氷晶テンプレート法

1970 年代に Mahler らは低温冷媒にシリカゾルや一方向に凍結すること（一方向凍結）により、長さが 10 cm 以上のシリカ繊維が得られることを見出した[55]。この技術を用いて繊維状のアルミナ[56,57]、チタニア[58]、ジルコニア[59–61]の繊維を製造が可能であることも見出されている。向井、西原らはこの一方向凍結法を利用して、ラメラ、ハニカム、平板状繊維、ポリゴナル繊維など様々なモルフォロジーをもつ材料の成型に成功している[62–71]。向井、西原らは材料内部に存在する水を凍結させ、得られた氷を鋳型に用いていることから、この技術を氷晶テンプレート法と名づけた。氷晶テンプレート法を用いることにより、従来の方法では成型困難であった開口径がマイクロメートルのマイクロハニカム状材料を容易に製造することができる。加えて、氷晶テンプレート法は前駆体としてゾル-ゲル法により作製した湿潤ゲルを用いることから、ゾル-ゲルを適用できる様々な物質をマイクロハニカム状に成型することができる。

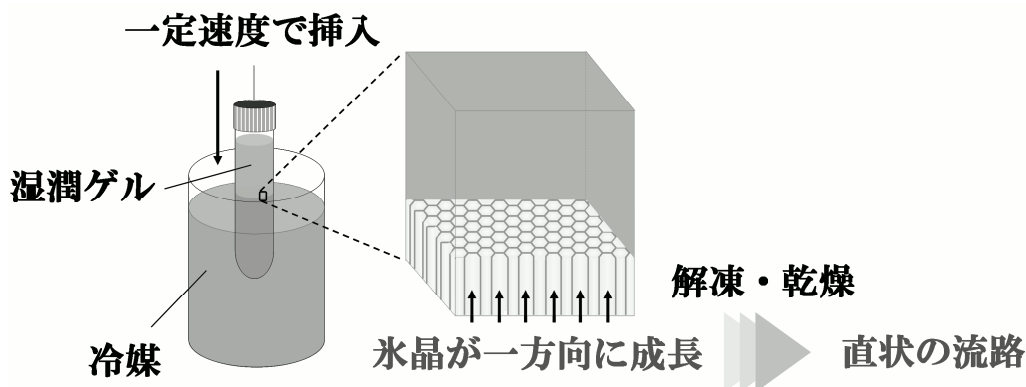


図 1-3 氷晶テンプレート法による
マイクロハニカム構造への成型の概要

1.3.2. マイクロハニカム状材料の特徴

一般的な粒子では、粒径が大きいと材料を有効に利用することができず、粒径を小さくすると反応器内を流体が通過する際の抵抗が大きくなるという問題が生じる。これに対し、マイクロハニカム状材料は数十-数百マイクロメートルの直状流路と数-数十マイクロメートルの壁で構成されており（図 1-2）、直状流路を有することから流体通過時の抵抗を低減でき、薄い壁を有することから内部まで基質が容易に拡散できると考えられる。また、マイクロハニカム状材料はマイクロ流路を持つことから、1.2.3. 節で示したマイクロリアクターのように機能すると考えられる。つまり、マイクロハニカム状材料を固定化した反応器は、拡散距離および流体抵抗が小さいだけでなく、効率的に反応が進行し、反応基質の滞留時間分布がシャープなどの特徴をもつ反応器として利用可能であると考えられる。

さらに、氷晶テンプレート法では氷を鋳型として用いるため、マイクロ流路のテンプレートである氷は解凍・乾燥により除去できるため（図 1-3）、製造時の環境負荷が小さく、安価に大量の流路を作製することができるという利点も有する。加えて、氷晶テンプレート法では前駆体としてゾル-ゲル法を用いるため、ゾル-ゲル法により作製可能な多くの多孔質材料を基材として用いることができ、様々な材料に応用することができると考えられる。さらに、マイクロ流路と独立して、マイクロ壁に発達するミクロ／メソ孔を制御できることから[66]、用途に合わせた幅広い材料設計が可能である。このように氷晶テンプレート法で作製したマイクロハニカム状材料は従来の材料や反応器と比較して様々な利点を有している。

1.4. 本研究の目的と内容

固体酸は水が関与するほとんどすべての分野に利用されているイオン交換反応や、環境負荷が大きい硫酸などの液体酸触媒の代替となる酸触媒反応に利用される。しかし、従来の方法では1.1.および1.2.節で示したように、固体酸の効率的な利用と流体に対する抵抗の低減の両立は困難であった。この問題を解決する理想的な反応器としてマイクロリアクターがあるが、固体触媒をマイクロ流路内に固定化することは難しく、固体酸触媒プロセスに利用することは困難であった。

本論文ではこの問題を解決する構造として、マイクロハニカム状材料に着目した。マイクロハニカム状材料は直状の流路を有することから流体抵抗を低減でき、流路を構成する壁が薄いため、ハニカム壁内の基質の拡散距離を短くできる。また、マイクロ流路を持つことからシャープな滞留時間を達成できる。

マイクロハニカム状材料は、湿潤ゲルに氷晶テンプレート法を適用することにより成型できるため、材料全体が湿潤ゲルを前駆体とする材料で構成されており、ハニカム全体を利用できる。また、湿潤ゲルを経て作製可能な多くの材料に適用可能なため、様々な固体酸をマイクロハニカム状に成型できると考えられる。さらに、湿潤ゲルは原料組成やその後のエージングと呼ばれる操作により細孔構造を制御できるため、用途に合わせた細孔構造制御が可能であると考えられる。ここで細孔構造と直状流路の導入の操作は独立していることから、直状流路の形成とハニカム壁内の細孔構造を独立して制御できる。以下に氷晶テンプレート法によりマイクロハニカム状固体酸を製造することによる利点をまとめる。

利点1. 低い流体抵抗と材料内部の短い拡散距離を両立可能

利点2. シャープな滞留時間分布を達成可能

利点3. 湿潤ゲルを経て調製可能な様々な固体酸に適用可能

利点4. 直状流路の制御と独立して、ハニカム壁内の細孔構造を制御可能

以上より本論文の目的は上述したマイクロハニカム構造を有する固体酸の利点を明らかにし、その有用性を実証することである。本論文では、流体抵抗が大きな問題となる液相系で用いられる固体酸として、水が関与する多くのイオン交換反応に用いられている酸性イオン交換樹脂と、含水系の反応で機能する固体酸触媒に着目した。

第1, 2部では、様々な固体酸をマイクロハニカム状に成型し、得られたマイクロハニカム状固体酸が壁内部の短い拡散距離と低い流体抵抗が両立可能かを検討した。

まず第1部（第2章から第3章）では、イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成

型することを試みた。

第2章では、強酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。また、マイクロハニカム状に成型することにより水処理に用いた際の利点について検討を行った。

第3章では、弱酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。金属イオンで交換した弱酸性イオン交換樹脂を炭素化することにより、金属が高分散に担持された炭素が得られることが報告されている。そこでこの方法によりニッケルを非常に高分散な状態で担持するマイクロハニカム状炭素の作製を試みた。

第1部で得られたイオン交換樹脂の耐熱性はそれほど高くないため、得られた試料の利用範囲は限定される。そこで、第2部（第4～7章）では高温の環境でも利用が可能な無機系のマイクロハニカム状材料に酸性を示し、耐熱性がある活性種を固定化する方法により、マイクロハニカム状固体酸の開発を目指した。

第4章では、強酸性イオン交換樹脂の一種である Nafion 樹脂の微粒子をマイクロハニカム状シリカに固定化し、得られた Nafion 樹脂固定化マイクロハニカム状シリカ (Nafion-SMH) 内の樹脂の状態について検討した。また、酢酸とエタノールのエステル化反応を用いて、Nafion-SMH 内の樹脂の酸触媒として寄与を検討した。また、導入した Nafion 樹脂を効率よく利用するため、担体の役割をしているシリカの細孔構造を制御することにより、活性種へのアクセス性の向上を試みた。

第5章では、水が関与する反応に高い活性を示すヘテロポリ酸 (HPA) の SMH への固定化を試みた。HPA は極性溶媒に容易に溶けるため、通常は極性溶媒が関与する反応では固体酸として用いることができない。そこで、SMH に固定化することによる HPA の極性溶媒に対する耐久性を評価した。

第6章では、SMH のシラノール基にチオール基を導入し、その後の酸化処理によりスルホ基の固定化したマイクロハニカム状固体酸の開発を目指した。一般的にシリカにチオール基を導入する場合には、合成後に乾燥したシリカを用いるが、合成直後の乾燥前の SMH にチオール基を導入し、多くのスルホ基が固定化された SMH の合成を試みた。

第7章ではより化学的安定性の高い炭素系のマイクロハニカム状材料にスルホ基の固定化することを試みた。炭素前駆体として細孔構造の制御が容易なレゾルシノールホルムアルデヒドゲルを用い、原料組成および焼成温度の制御により、固定化する酸量と細孔構造の制御を試みた。

第3部（第8章）では、マイクロハニカム状に成型された材料内を基質が通過する際の流体の挙動を評価し、マイクロハニカム状材料が流通式の反応に有利な流通特性を持つことを明らかにすることを目指した。

1.5. 参考文献

- [1] 田部浩三, *CATALYST*. **13** (1956) 57–71.
- [2] 神崎愷 監修, “図解 最先端イオン交換技術のすべて,” 工業調査会, 2009.
- [3] K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A Gen.* **181** (1999) 399–434.
- [4] 松下聿宏, 渡辺純哉, 日本イオン交換学会誌. **13** (2001) 53–59.
- [5] L. Lloyd, “Handbook of Industrial Catalysts,” Springer, New York, 2011.
- [6] G. Busca, *Chem. Rev.* **107** (2007) 5366–5410.
- [7] M. Hara, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 601–607.
- [8] T. Okuhara, *Chem. Rev.* **102** (2002) 3641–3666.
- [9] 西村陽一, 高橋武重, “工業触媒 技術革新を生む触媒,” 培風館, 2002.
- [10] E. Derouane, *J. Catal.* **187** (1999) 209–218.
- [11] K.-C. Wu, Y. Chen, *Appl. Catal. A Gen.* **257** (2004) 33–42.
- [12] A. Heidekum, M.A. Harmer, W.F. Hoelderich, *J. Catal.* **176** (1998) 260–263.
- [13] U. Freese, F. Heinrich, F. Roessner, *Catal. Today*. **49** (1999) 237–244.
- [14] B. Jermy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A Gen.* **288** (2005) 25–33.
- [15] S. Kirumakki, N. Nagaraju, K.V. Chary, S. Narayanan, *Appl. Catal. A Gen.* **248** (2003) 161–167.
- [16] I. Hoek, T.A. Nijhuis, A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A Gen.* **266** (2004) 109–116.
- [17] 神谷裕一, 奥原敏夫, 触媒. **48** (2006) 15–20.
- [18] 中條哲夫, 触媒. **48** (2006) 505–510.
- [19] J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* **208** (2002) 448–455.
- [20] Y. Liu, L. Xu, B. Xu, Z. Li, L. Jia, W. Guo, *J. Mol. Catal. A Chem.* **297** (2009) 86–92.
- [21] G. Gelbard, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 8468–8498.
- [22] M.A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A Gen.* **221** (2001) 45–62.
- [23] 北野舒正, “キレート・イオン交換樹脂,” 講談社, 1976.
- [24] E.R. Lachter, R.A. da S. San Gil, D. Tabak, V.G. Costa, C.P.S. Chaves, J.A. dos Santos, *React. Funct. Polym.* **44** (2000) 1–7.
- [25] A. Chakrabarti, M. Sharma, *React. Polym.* **20** (1993) 1–45.
- [26] 田部浩三, 触媒. **25** (1983) 78.
- [27] G. Olah, P. Iyer, G. Prakash, *Synthesis*. (1986) 513–531.
- [28] T. Yamato, *J. Synth. Org. Chem. Japan.* **53** (1995) 487–499.
- [29] P.L. Antonucci, A.S. Aricò, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*. **125**

- (1999) 431–437.
- [30] S.R. Samms, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1498–1504.
- [31] 福田純二, 日本イオン交換学会誌. **15** (2004) 30–36.
- [32] H. Inoue, K. Yamanaka, A. Yoshida, T. Aoki, M. Teraguchi, T. Kaneko, *Polymer*. **45** (2004) 3–7.
- [33] 井上洋, 山中弘次, 吉田晃子, 青木俊樹, 金子隆司, 寺口昌宏, 高分子論文集. **61** (2004) 301–309.
- [34] 井上洋, 山中弘次, 吉田晃子, 中村彰, 青木俊樹, 寺口昌宏, 金子隆司, 高分子論文集. **32** (2005) 7–16.
- [35] 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英, “新しい触媒化学,” 三共出版, 1997.
- [36] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes,” John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- [37] P. de jong Krijn, “Synthesis of Solid Catalysts,” Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [38] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, “Chemical Reactor Analysis and Design,” John Wiley & Sons, New York, 2011.
- [39] P. von Zedtwitz, A. Steinfeld, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 3852–3861.
- [40] F. Gallucci, M. Van Sintannaland, J.A.M. Kuipers, *Int. J. Hydrogen Energy*. **35** (2010) 7142–7150.
- [41] F. Gallucci, M.V.S. Annaland, J.A.M. Kuipers, *Top. Catal.* **51** (2008) 133–145.
- [42] A. Bódalo-Santoyo, J.L. Gómez-Carrasco, E. Gómez-Gómez, J. Bastida-Rodriguez, M.F. Máximo-Martín, A.M. Hidalgo-Montesinos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74** (1999) 403–408.
- [43] S. Maroufi, B. Khshandam, R.V. Kumar, *Ironmak. Steelmak.* **39** (2012) 301–311.
- [44] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal. Today*. **110** (2005) 2–14.
- [45] V. Hessel, C. Hofmann, H. Löwe, A. Meudt, S. Scherer, F. Schönfeld, B. Werner, *Org. Process Res. Dev.* **8** (2004) 511–523.
- [46] H. Lu, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, *Lab Chip*. **1** (2001) 22–28.
- [47] B.P. Mason, K.E. Price, J.L. Steinbacher, A.R. Bogdan, D.T. McQuade, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2300–2318.
- [48] C.L. Hansen, S. Classen, J.M. Berger, S.R. Quake, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 3142–3143.
- [49] G. Wießmeier, D. Hönicke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4412–4416.
- [50] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **82** (2001) 149–156.

- [51] T. McCreedy, *TrAC Trends Anal. Chem.* **19** (2000) 396–401.
- [52] J.C. Fister, S.C. Jacobson, L.M. Davis, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.* **70** (1998) 431–437.
- [53] A.T. Woolley, G.F. Sensabaugh, R.A. Mathies, *Anal. Chem.* **69** (1997) 2181–2186.
- [54] L. Kiwi-Minsker, O. Wolfrath, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 4947–4953.
- [55] W. Mahler, US Patent 4,122,041, 1978.
- [56] T. Maki, S. Sakka, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 28–30.
- [57] T. Maki, S. Sakka, *J. Non. Cryst. Solids.* **82** (1986) 239–245.
- [58] 牧俊夫, 寺西妥夫, 小久保正, 作花済夫, 窯業協会誌. **93** (1984) 387–393.
- [59] B.G. Muralidharan, D.C. Agrawal, *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 1017–1018.
- [60] T. Kokubo, Y. Teranishi, T. Maki, S. Sakka, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 1126–1130.
- [61] T. Kokubo, Y. Teranishi, T. Maki, *J. Non. Cryst. Solids.* **56** (1983) 411–416.
- [62] S.R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.* **63** (2003) 43–51.
- [63] S.R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, *Chem. Commun.* (2004) 874–875.
- [64] H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon, *Carbon.* **42** (2004) 899–901.
- [65] S.R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, K. Taniguchi, H. Tamon, *Carbon.* **43** (2005) 1563–1565.
- [66] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.* **17** (2005) 683–689.
- [67] H. Nishihara, S.R. Mukai, Y. Fujii, T. Tago, T. Masuda, H. Tamon, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3231–3236.
- [68] S.R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.* **116** (2008) 166–170.
- [69] S.R. Mukai, K. Mitani, S. Murata, H. Nishihara, H. Tamon, *Mater. Chem. Phys.* **123** (2010) 347–350.
- [70] S.R. Mukai, K. Onodera, I. Yamada, *Adsorption.* **17** (2010) 49–54.
- [71] H. Nishihara, S.R. Mukai, S. Shichi, H. Tamon, *Mater. Lett.* **64** (2010) 959–961.

第 1 部

マイクロハニカム状イオン交換樹脂の開発

第2章

マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂の開発

2.1. 緒言

強酸性イオン交換樹脂は純水の精製や液体中の金属イオンの除去など数十年に渡り利用されている機能性高分子であり[1-5], 固体酸触媒としても利用されている[6-10]。1章で示したように, 粒子状のイオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することにより, 樹脂内部の短い拡散距離と流体に対する低い抵抗の両立ができる。

ここで, ほとんどのイオン交換樹脂はイオン交換反応によって粒子径が大きく変化する[11,12]。この膨潤・収縮により反応器内部での空隙率の増減に伴う流体抵抗の変化や, イオン交換樹脂内のイオン交換基への基質の拡散などに大きな影響を及ぼすと, 結果的にイオン交換樹脂の活性が低下してしまう。この樹脂の膨潤による内部へのアクセス性の変化や, 粒子充填層反応器において材料を有効に利用できないという問題は, 樹脂内の拡散距離を減少させることにより最小化することができると考えられる。これから, イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することにより, 樹脂の膨潤・収縮による処理物・反応物の拡散の影響も最小化することができると考えられる。

そこで本章では, 強酸性イオン交換樹脂を氷晶テンプレート法によりマイクロハニカム状に成型することを目指した。そして, マイクロハニカム状に成型することによる, 流体抵抗への影響や, イオン交換容量などのイオン交換樹脂としての性能への影響について検討した。

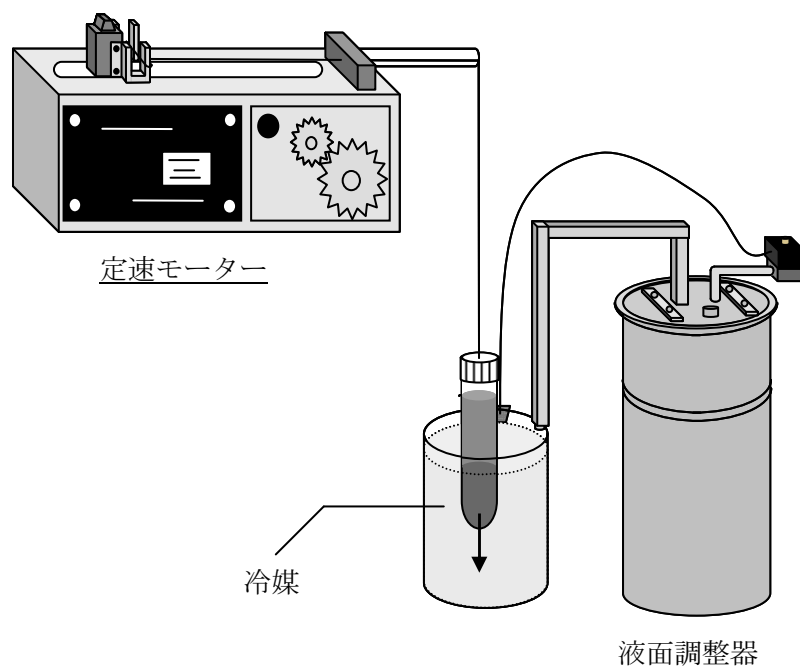


図 2-1 一方向凍結装置の概略

2.2. 実験

2.2.1. 試薬

マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂の作製のために利用した試薬であるレゾルシノール (98%), ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウム (85%), ホルムアルデヒド (37%), イオン交換反応に用いた塩酸 (10%), 塩化ナトリウム溶液 (1 mol L^{-1}), 滴定実験に使用した水酸化ナトリウム水溶液 (0.1 mol L^{-1}) および触媒活性の比較として用いた Amberlyst-15 (粒子径約 0.7 mm) はすべて和光純薬株式会社から購入した。

2.2.2. 試料作製方法

マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂の前駆体として, レゾルシノール (R) -ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウム (B) -ホルムアルデヒド (F) ゲル (RBF ゲル) を用いた。RBF ゲルはイオン交換水 (W) を希釈剤として, レゾルシノールの濃度 ($R/W [\text{mol L}^{-1}]$), ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムの濃度 ($B/W [\text{mol}$

L⁻¹)を変化させて試料を作製した。また、レゾルシノールとベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムの合計量とホルムアルデヒドのモル比 $((R+B)/F [\text{mol mol}^{-1}])$ は 0.5 に固定して試料を作製した。

所定量のレゾルシノールおよびベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムを 200 mL 丸底フラスコ内に入れ、イオン交換水で希釈し固体成分が完全に溶解するまで攪拌した。攪拌後、フラスコにアリーン冷却器を装着し、373 K の温浴中で 1 時間加熱した。フラスコ内の溶液を室温まで冷却した後、得られた溶液に所定量のホルムアルデヒドを加え、約 1 min 攪拌した。得られたゾルはポリプロピレン (PP) チューブ (内径 : 13 mm, 高さ : 125 mm) へと注ぎ、キャップを閉めた後 323 K で放置することでゲル化させ、さらにエージングを行った。得られた湿潤ゲルは、液体窒素を使用した冷媒槽 (77 K) へ定速モーターを用いて PP チューブの底から 6 cm h^{-1} の一定速度で挿入することで凍結させた (図 2-1)。PP チューブ内のゲルが完全に凍結した後、ゲルを冷媒槽から取り出し、PP チューブの底を切断し、底から押し出すことでゲルを PP チューブから取り出した。ゲルが凍結した状態で、氷柱が安定成長しにくい底から 4 cm 未満の部分を切断して除去し、残った部分は 1-3 cm の長さに切断した。切断後の試料は解凍せずに 263 K の恒温槽で真空状態 (約 25 Pa) にすることで凍結乾燥させた。得られた試料を今後 IRMH と記述する。

2.2.3. 評価方法

試料のモルフォロジーを確認するために、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社) で直接観察した。試料に流体を通過させた際に生じる流体抵抗は、熱収縮チューブ (内径 : 12.6 mm, 長さ : 50 mm) に固定した試料内に HPLC ポンプ (PU-2080, 日本分光株式会社) を用いて流量を $0-10 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で流体として水を通過させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。ここで、乾燥時の試料の直径と長さはそれぞれ 10.3, 16.0 mm であったが、水に浸漬することにより直径は 12.6 mm, 長さは約 40 mm まで上昇した。イオン交換容量は回分式および流通式の実験から算出した。回分式での試料のイオン交換容量測定は以下に示す方法により行った。まず試料が完全に浸漬する量の 10% 塩酸中に試料を投入し、323 K 温浴中で振盪することにより試料を H⁺ 形にイオン交換 (再生) した。再生を完全に進行させるため、この操作は 3 回以上行った。再生後の試料はイオン交換水を用いて徹底的に洗浄した後、50 mL の 1 mol L^{-1} の塩酸ナトリウム溶液で処理することにより試料を Na⁺ 形に変換させた。このイオン交換反応により試料から放出された H⁺ 量は、溶液中の H⁺ 量を 0.1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定することにより算出した。このイオン交換反応により試料から放出された H⁺

量から、回分式における試料のイオン交換量を算出した。また、流通式の試料のイオン交換容量は以下の方法で評価した。まず試料（長さ：約 40 mm）を熱収縮チューブ内に固定し、熱収縮チューブ内に 10%塩酸を通過させることにより試料の再生を行った。十分にイオン交換水を熱収縮チューブ内に通過させることにより、残存している塩酸を除去した。その後、 1 mol L^{-1} の塩酸ナトリウム溶液を 1 mL min^{-1} の速度で 150 min 通過させることにより Na^+ 形に変換させ、通過させた液体はすべて採取した。採取した溶液の H^+ 量を 0.01 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定することにより、流通式における試料のイオン交換量を算出した。試料のイオン交換帯の移動の挙動を評価するため、熱収縮チューブに固定した試料（長さ：約 40 mm）に 0.1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液を通水させた際に生じる試料の色の変化を観察した。

2.2.4. 触媒活性評価方法

試料の触媒活性は回分式における 333 K の酢酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用して評価した。比較のため、反応は Amberlyst-15 を用いても行った。典型的な方法として、100 mmol のエタノールと酢酸を 50 mL のガラス瓶に入れ、その後触媒中のスルホ基の量がエタノールおよび酢酸に対して 0.1 mol% になる量の触媒を投入し、333 K に保持した温浴にガラス瓶を入れることにより反応を行った。ガラス瓶を温浴に入れた瞬間を反応の開始とした。また反応は 300 rpm で攪拌し、還流条件化で行った。定期的に反応溶液（40 μL ）をマイクロピペットを用いて採取した。反応溶液はキャピラリーカラム（HR-1, 内径：0.25 mm, 長さ：25 m, 信和化工株式会社）および FID 検出器を装着したガスクロマトグラフ（GC, GC-17A, 株式会社島津製作所）を用いて分析した。また、採取した反応溶液からマイクロシリンジ（MS-01, 伊藤製作所）を用いて 0.2 μL 採取し、スピリット比を 1:82 で GC に注入した。GC のオーブン、注入口、検出器の温度はそれぞれ、308, 423, 523 K に設定した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂の構造

得られた IRMH の外観と断面の SEM 像を図 2-2 に示す。ここで、外観および SEM 像の観察には乾燥した IRMH を用いた。図 2-2 より、試料が前駆体の PP チューブの形状を維持した円柱状であり、マイクロハニカム構造を有することが確認された。また、試

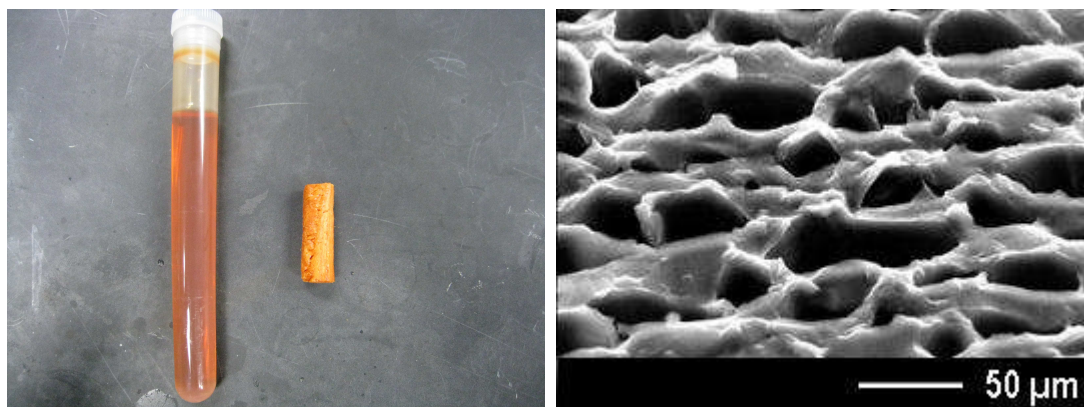


図 2-2 IRMH の外観（左）および断面の SEM 像（右）

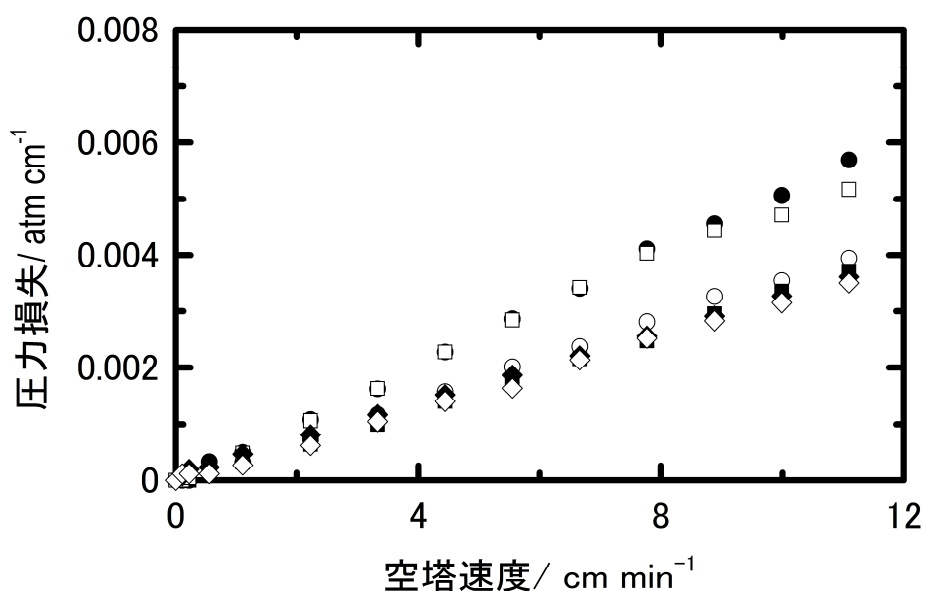


図 2-3 IRMH 内を水が通過した際の圧力損失。

($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $B/R = 0.4 \text{ mol mol}^{-1}$)

- : 再生 1 回目 (H⁺形), ○ : イオン交換 1 回目 (Na⁺形)
- : 再生 2 回目 (H⁺形), □ : イオン交換 2 回目 (Na⁺形)
- ◆ : 再生 3 回目 (H⁺形), ◇ : イオン交換 3 回目 (Na⁺形)

料の流路の短軸および長軸はそれぞれ 10-20 μm , 50-70 μm であった。また、マイクロハニカム壁の厚みが数 μm であることから、壁内の拡散距離は非常に小さいことが示唆された。

得られた IRMH に流体として水を通過させた際の圧力損失により、IRMH の流体抵抗

を評価した。ここで、イオン交換と再生の繰り返しによる流体抵抗の変化を検討するため、イオン交換と再生はそれぞれ3回行った。得られた結果をまとめたものを図2-3に示す。図より、空塔速度が上昇するにつれてIRMHの流体抵抗が上昇することがわかった。ここで、IRMH内の直状流路内を流れる流体は層流であると考えられ、直状の管の流れる層流の圧力損失を記述する以下のHagen-Poiseuilleの式(2-1)により得られた結果を評価した[13]。

$$\Delta P = \frac{32\mu L_1 u}{D_1^2} \quad (2-1)$$

ここで、 ΔP は圧力損失、 μ は測定温度における水の粘度、 L_1 はIRMHの長さ、 u は空塔速度、 D_1 は直状の管の流路径である。IRMHの流体抵抗は再生・イオン交換により変化し、その流体抵抗は流路が32.0~40.8 μm のマイクロキャピラリーの流体抵抗に相当するものであった。ここで、再生1回目およびイオン交換2回目のみ流体抵抗が他の場合と比較して大きくなっていた。これは、イオン交換・再生に伴う膨潤・収縮により流路の屈曲などが起きたためであると考えられる。しかし、その後のイオン交換・再生により流体抵抗が減少していることから、この影響は一時的なものであると考えられる。以上より、再生・イオン交換の繰り返しによるマイクロハニカム構造への大きな影響はないことが示唆された。

2.3.2. イオン交換容量

図2-4に回分式での中和滴定により、今回作製した代表的なIRMHのイオン交換容量を測定した結果を示す。水酸化ナトリウム水溶液を加える前のpHは約1.8の強酸性の溶液であった。また中和点から算出したIRMHのイオン交換容量は約1.8 mmol g^{-1} であった。ここで、滴定操作において、試料が強酸性基と弱酸性基を持つ場合では異なる滴定曲線を描くことが知られている[14]。本研究では中性付近で急激にpHが上昇していることから、IRMHは原料作製時に導入したスルホ基が強酸性のイオン交換基として機能していることが示唆された。

回分式でイオン交換容量を求めた試料と同じ原料組成で作製したIRMHの流通系におけるイオン交換容量を測定した結果を図2-5に示す。ここで、得られたIRMHのイオン交換の耐久性を評価するため、塩酸と塩化ナトリウムによる再生、イオン交換の操作は合計5セット行った。5回イオン交換反応を繰り返して得られたIRMHのイオン交換容量は1.74から1.81 mmol g^{-1} であった。これから、イオン交換の繰り返しに伴う容量の大きな変化がないことがわかった。また、流通式の実験により評価したイオン交換容量(約1.78 $\pm$ 0.04 mmol g^{-1})が、回分式の実験により算出したイオン交換容量(1.8 mmol g^{-1})と一致した。ここで、回分式で求めたイオン交換容量は材料内に存在する Na^+ イオンが

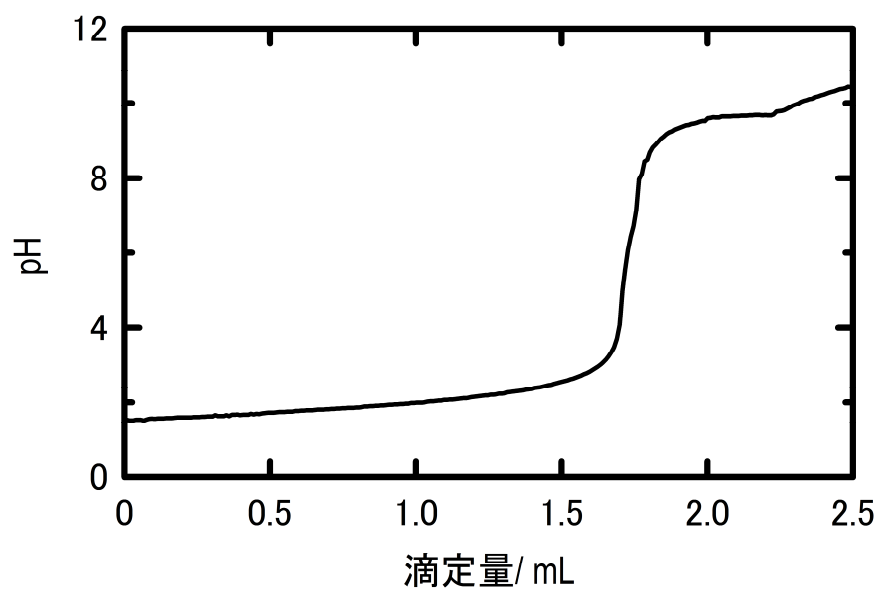


図 2-4 IRMH の滴定曲線

($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $B/R = 0.4 \text{ mol mol}^{-1}$)

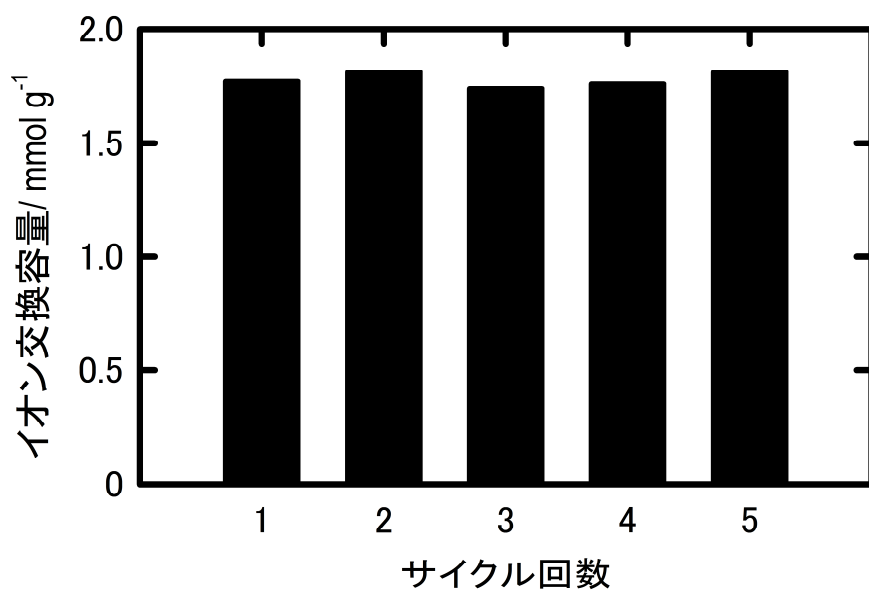


図 2-5 IRMH のイオン交換基の耐久性評価

($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $B/R = 0.4 \text{ mol mol}^{-1}$)

再生とイオン交換のセットを 1 サイクルとした

アクセス可能なイオン交換基の全量を測定することができると考えられる。この値と流通式で評価したイオン交換容量と一致したことから、流通式においても IRMH 内に存在する Na^+ イオンがアクセス可能なイオン交換基をすべて有効に利用できることを示唆された。これから、粒子状のイオン交換樹脂を充填したイオン交換塔で問題となる流体が接触できない領域が IRMH 内には存在していないと考えられる。

以上より、得られた IRMH はイオン交換・再生を繰り返しても IRMH 中のイオン交換基は脱離せず、また導入したアクセス可能なイオン交換基すべてが繰り返し利用可能であることが示唆された。

2.3.3. 合成条件の影響

IRMH は原料調製時の組成を変化させることにより、得られる材料の特性を変化させることができると考えられる。そこで、原料組成がイオン交換容量に与える影響を検討した。図 2-6 に原料溶液中の B/R の値とイオン交換容量の関係を示す。このとき、 R/W の値は 1.0 mol L^{-1} に固定した。図より、 B/R が増加するに従い IRMH のイオン交換容量が増加することがわかり、また今回得られた最大のイオン交換容量は、 B/R を 0.6 で調製した IRMH の 2.12 mmol g^{-1} であった。 B/R の増加によって IRMH のイオン交換容量が増加したのは、原料中のスルホ基を持つベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムの割合が増加することにより、樹脂に導入されるイオン交換基の数が増加したためであると考えられる。しかし、 B/R が 0.7 以上になると乾燥後の樹脂にベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムに由来すると考えられる白い粉が付着していた。よって、今回の調製条件では、 B/R は少なくとも 0.6 まで増加させることができることがわかった。

続いて、原料溶液中の R/W の値が試料の見かけ密度に与える影響の検討を行った結果を図 2-7 に示す。このとき、 B/R の値は 0.4 に固定した。図より、 R/W の増加に伴い IRMH の見かけ密度が増加することがわかった。これは R/W の増加に伴い、原料溶液中の単位体積あたりの固体成分量が増加したためであると考えられる。これから、 R/W を調整することにより容易に見かけ密度を制御可能であることが確認された。

以上の結果から、原料調製時に組成を調整することにより、目的に合わせたイオン交換容量や見かけ密度を有する IRMH の開発が可能であることがわかった。

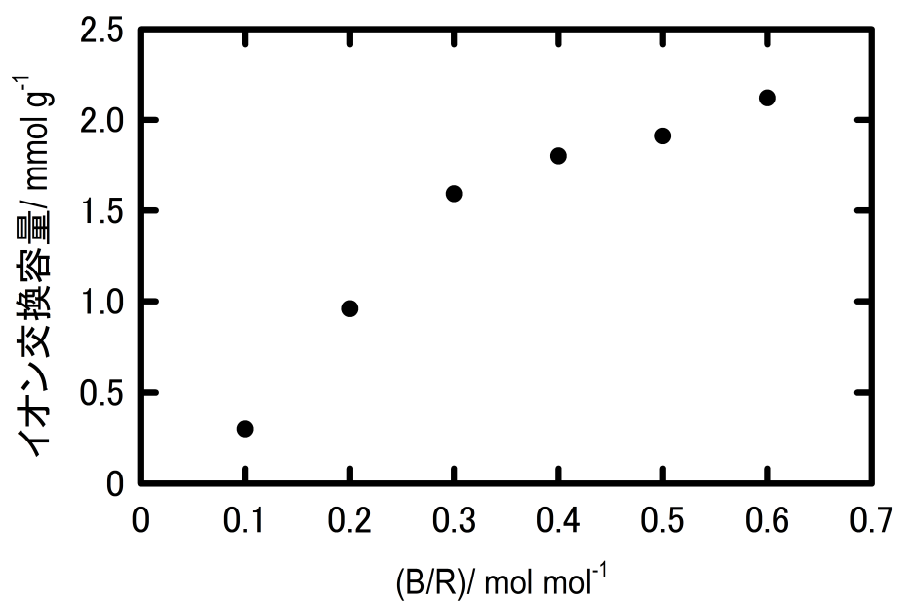


図 2-6 原料液中の B/R が IRMH のイオン交換容量に与える影響 ($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$)

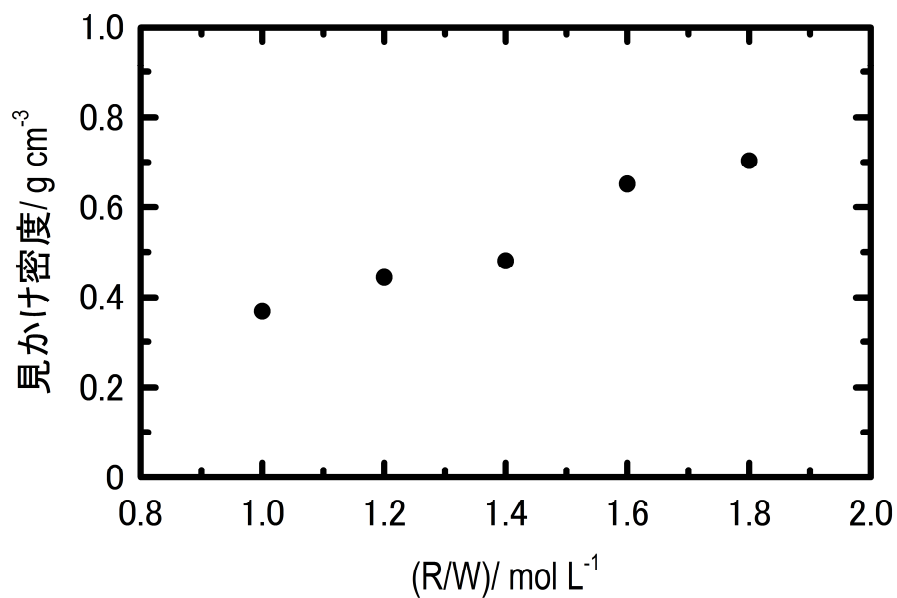


図 2-7 原料液中の R/W が IRMH の見かけ密度に与える影響 ($B/R = 0.4 \text{ mol mol}^{-1}$)

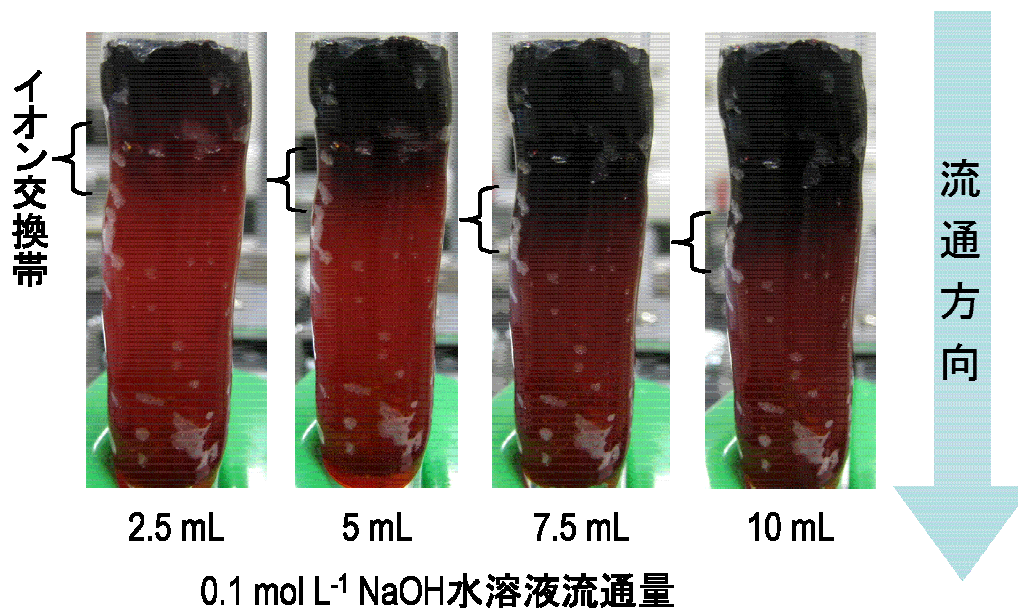


図 2-8 IRMH ($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $B/R = 0.5 \text{ mol mol}^{-1}$) に水酸化ナトリウムを通水させた際のイオン交換帯の移動挙動

2.3.4. イオン交換帯の移動挙動

再生を行った H^+ 形の IRMH は朱色をしており、塩基性水溶液を通水することにより Na^+ 形にした IRMH は黒色になる。このイオン交換に伴い変色する性質を利用して、 H^+ 形の IRMH に塩基性水溶液することによりイオン交換が起きている領域を判別できる。図 2-8 に塩基性水溶液として水酸化ナトリウムを通水した際の IRMH の色の変化を示す。図より、イオン交換が起きている領域であるイオン交換帯が狭く、通推量の増加に伴いイオン交換帯が流通方向に沿って移動することがわかった。イオン交換帯長さが短いことから、IRMH 内で均一に反応が進行していることが示唆され、これからイオン交換が IRMH 内で効率よく行われていることが判明した。

2.3.5. 触媒活性評価

強酸性のイオン交換樹脂は含水系の反応における触媒としても用いられている。そこで、IRMH の酸触媒としての有用性を評価するため、回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応を行った。その結果をまとめたものを図 2-9 に示す。IRMH を用いた場合、触媒無添加の場合の約 2% に比べて 5 倍以上高い転化率を示した。また、異なる

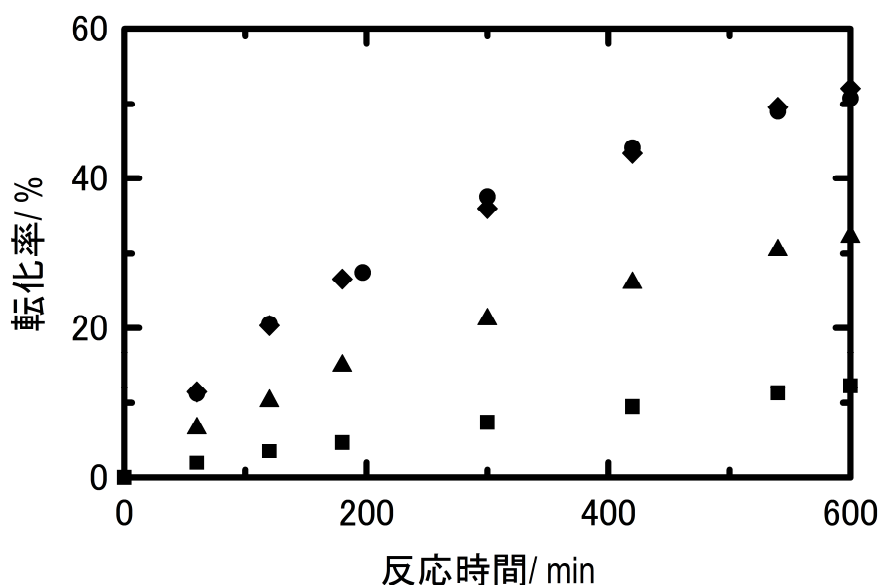


図 2-9 IRMH ($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $B/R = 0.3 \text{ mol mol}^{-1}$, ●),
IRMH ($R/W = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $B/R = 0.4 \text{ mol mol}^{-1}$, ◆),
Amberlyst-15 (▲) を触媒として用いた回分式における
酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。
比較として触媒無添加の場合も行った (■)。

原料組成の IRMH を触媒に用いたときの 60 min 後のエタノール転化率はともに約 11% であった。さらに、IRMH の転化率は固体酸触媒として一般的に用いられているイオン交換樹脂である Amberlyst-15 の 60 min 後の転化率 (約 6.6%) に比べて約 1.7 倍高かった。

IRMH の転化率が触媒無添加の場合よりも 5 倍高かったことから、IRMH が当エステル化反応において酸触媒として機能することが示唆された。また、本研究では基質あたりの触媒酸量を固定して反応を行っており、原料組成によって見かけの触媒活性が変化しなかったことから、原料組成による酸点あたりの活性に影響がないことが示唆された。IRMH が Amberlyst-15 に比べて高い見かけの触媒活性を示したのは、IRMH がより高い酸強度を持つためであると考えられる。以上より、IRMH は酸触媒としても有用であると期待される。

2.4. 結言

本章では、氷晶テンプレート法によりレゾルシノール-ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウム-ホルムアルデヒドを原料に合成した湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することにより、マイクロハニカム状強酸性イオン交換樹脂 (IRMH) を得ることに成功した。得られた IRMH はイオン交換・再生後もマイクロハニカム構造による低い流体抵抗が維持された。また、IRMH は強酸性のイオン交換体として機能し、イオン交換と再生を繰り返し行った場合でも、樹脂内のイオン交換基を効率よく、かつ繰り返し利用できることがわかった。さらに、流通系で使用する際の性能の指標となるイオン交換帯長さが非常に短くなっていたことから、IRMH 内のイオン交換基を非常に効率よく利用できることも示唆された。以上より、得られた IRMH はイオン交換体として有効に機能することが示唆された。加えて、酢酸とエタノールのエステル化反応において固体酸触媒として一般的に用いられているイオン交換樹脂である Amberlyst-15 以上の見かけの触媒活性をもつことが判明した。これから、得られた IRMH は固体酸触媒としても有用であることが示唆された。

2.5. 参考文献

- [1] B.L. Rivas, H.A. Maturana, S. Villegas, E. Pereira, *Polym. Bull.* **40** (1998) 721–728.
- [2] A. Dąbrowski, Z. Hubichi, P. Podkościelny, E. Robens, *Chemosphere*. **56** (2004) 91–106.
- [3] J.P. Chen, L. Hong, S. Wu, L. Wang, *Langmuir*. **18** (2002) 9413–9421.
- [4] M. Pesavento, R. Biesuz, J.L. Cortina, *Anal. Chim. Acta*. **298** (1994) 225–232.
- [5] S. Kocaoba, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 488–496.
- [6] M.A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A Gen.* **221** (2001) 45–62.
- [7] 北野舒正, “キレート・イオン交換樹脂,” 講談社, 1976.
- [8] G. Gelbard, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 8468–8498.
- [9] E.R. Lachter, R.A. da S. San Gil, D. Tabak, V.G. Costa, C.P.S. Chaves, J.A. dos Santos, *React. Funct. Polym.* **44** (2000) 1–7.
- [10] 田部浩三, 触媒. **25** (1983) 78.
- [11] R. Marra, D. Cooney, *Chem. Eng. Sci.* **33** (1978) 1597–1601.
- [12] M.A. Shadday Jr, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 2688–2700.
- [13] W.A. Phillip, J. Rzaev, M.A. Hillmyer, E.L. Cussler, *J. Memb. Sci.* **286** (2006) 144–152.
- [14] L.A. Ciolino, J.G. Dorsey, *J. Chromatogr. A*. **675** (1994) 29–45.

第3章

マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の開発

3.1. 緒言

第2章では、強酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することに成功し、得られたマイクロハニカム状イオン交換樹脂が非常に効率よくイオン交換反応を進行できることが明らかにした。これから、マイクロハニカム構造を有するイオン交換樹脂は、イオン交換反応を効率よく行えることが示唆された。ここで、弱酸性イオン交換樹脂は水中からの有害金属の除去[1,2]などで利用されている。そこで本章では、弱酸性のカチオン交換基をもつイオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。

ここで、第2章同様水処理などに用いられる流通系のイオン交換反応にも利用できるものの、本章では別の検討を行った。三浦、中川らは弱金属イオンで交換した弱酸性イオン交換樹脂を炭素化することにより、金属が高密度・高分散に担持された炭素が得られることが報告している[3-6]。そこで本章では、弱酸性イオン交換樹脂の応用としてイオン交換反応を用いてニッケルが高分散な状態で担持されたマイクロハニカム状炭素の開発を目指した。

3.2. 実験

3.2.1. 試薬

マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の作製のために利用した試薬であるレゾルシン酸（98%）は Alfa Aesar から、ホルムアルデヒド（37%）、水酸化ナトリウム溶液（50%）は和光純薬株式会社から購入した。また、イオン交換反応に用いた試薬である

硝酸ニッケル(II)六水和物 (98%), 塩酸 (10%) はすべて和光純薬株式会社から購入した。

3.2.2. 試料作製方法

マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の前駆体として、レゾルシン酸 (Rz) ホルムアルデヒド (F) ゲル (RzF ゲル) を用いた。RzF ゲルはイオン交換水 (W) を希釈剤として、レゾルシン酸 (Rz), ホルムアルデヒド (F), 水酸化ナトリウム (Na) および水 (W) の濃度である $Rz/W [g L^{-1}]$, $Rz/F [mol mol^{-1}]$, $Na/R [mol mol^{-1}]$ をそれぞれ 0.2, 0.5, 1.0 として作製した。

所定量のレゾルシン酸および水酸化ナトリウムを 200 mL 丸底フラスコ内に入れ、イオン交換水で希釈し、レゾルシン酸が完全に溶解するまで攪拌した。攪拌後、フラスコにアリーン冷却器を装着し、373 K に加熱した温浴中で 1 時間加熱した。フラスコ内の溶液を室温まで冷却した後、得られた溶液に所定量のホルムアルデヒドを加え、約 1 min 攪拌した。得られたゾルをポリプロピレン (PP) チューブ (内径: 13 mm, 高さ: 125 mm) へと注ぎ、キャップを閉めた後 323 K で放置することでゲル化させ、さらにエージングを行った。得られた湿潤ゲルは、液体窒素を使用した冷媒槽 (77 K) へ定速モーターを用いて PP チューブの底から $6 cm h^{-1}$ の一定速度で挿入することで凍結させた。PP チューブ内のゲルが完全に凍結した後、ゲルを冷媒槽から取り出し、PP チューブの底を切断し、底から押し出すことでゲルを PP チューブから取り出した。ゲルが凍結した状態で、氷柱が安定成長しにくい底から 4 cm 未満の部分の切断して除去し、残った部分は 1-3 cm の長さに切断した。切断後の試料を解凍せずに 263 K の恒温槽で真空状態 (約 25 Pa) にすることで凍結乾燥した。得られた試料を今後 RzFMH と記述する。

一部の RzFMH は、イオン交換反応と不活性雰囲気下での高温処理により金属担持炭素の作製を試みた。一般的に弱酸性イオン交換樹脂は強酸性イオン交換樹脂に比べて水溶液に投入した際の膨潤の度合いが大きいので、得られた RzFMH も直接水溶液に投入すると急激に膨潤し、その結果構造が崩れてしまった。そこで急激な膨潤によるモノリス体の破壊を防ぐため、一度アセトン中に投入して RzFMH を緩やかに膨潤させた後、塩酸を用いて Na^{+} から H^{+} へイオン交換反応 (再生) を行った。再生後、得られた試料を硝酸ニッケル水溶液中に投入することにより、 H^{+} から Ni^{+} イオンへイオン交換反応を行った。その後、徹底的にイオン交換水を用いて洗浄し、上述した方法で凍結乾燥を行った。乾燥後、円柱状の円柱状の石英製反応器内で 773-1173 K の間で焼成することにより炭素化を行った。焼成は窒素流通条件下 ($100 mL min^{-1}$) で行い、反応器の温度は $10 K min^{-1}$ で目的温度まで昇温し、目的温度で 4 h 保持して行った。以後、炭素化した試料を Ni-CMH

と記述する。

3.2.3. 評価方法

試料のモルフォロジーを確認するために走査型電子顕微鏡（SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社）で試料の断面を直接観察した。試料の平均開口径は得られた断面 SEM 像を解析することにより算出した。RzFMH に流体を通過させた際に生じる流体抵抗は、HPLC ポンプ（PU-2080, 日本分光株式会社）を用いて流量を $0\text{--}10\text{ mL min}^{-1}$ の範囲で試料に流体として水を通過させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。また、Ni-CMH により生じる流体抵抗は、流量を $0\text{--}1000\text{ mL min}^{-1}$ の範囲で試料に流体として空気を通過させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。試料中のニッケルの状態は粉末 X 回折装置（XRD, JEOL-JDX-8020, 日本電子株式会社）を用いて測定し、一部の試料は透過型電子顕微鏡（TEM, JEM-2000FX, 日本電子株式会社）を用いての直接観察も行った。試料中に含有されるニッケルの量は、約 15 mg の Ni-CMH を熱重量測定装置（TGA-50, 株式会社島津製作所）内で室温から 1023 K まで加熱して炭素を熱分解させ、残存した酸化ニッケルの重量から算出した。測定は空気を 20 mL min^{-1} で流通させることにより行い、昇温は 10 K min^{-1} で行った。ここで、試料に吸着した水の重量を除くため 523 K で 30 min 保持した際の重量を Ni-CMH の重量とし、炭素の熱分解を完全に行うため 1023 K で 60 min 保持した際の重量を酸化ニッケルの重量とした。試料の細孔構造は自動比表面積／細孔分布測定装置（BELSORP-mini, 日本ベル株式会社）を用いて、 77 K における窒素吸着実験により評価した。測定前に試料は窒素流通下 (20 mL min^{-1} , 純度 99.999%) 523 K において 4 時間 加熱することにより前処理し、試料の表面積は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により算出した。また、マイクロポラスの試料のマイクロ孔容積は α_s 法により算出し[7]、全細孔容積は相対圧 0.95 における吸着量に Gurvich 則を適用することにより算出した[8]。

3.3. 結果と考察

3.3.1. マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の構造

図 3-1 に得られた RzFMH の外観および断面の SEM 像を示す。これから、試料が前駆体である湿潤ゲルの形状を保持した円柱状であり、RzFMH がマイクロハニカム構造を有することが確認された。また、得られた RzFMH の壁の厚みは数十 μm であった。

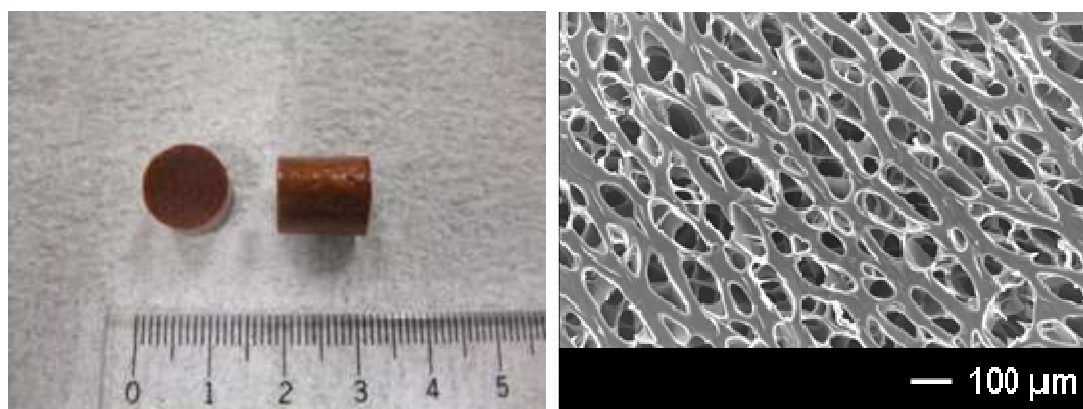


図 3-1 RzFRM の外観（左）および断面の SEM 像（右）

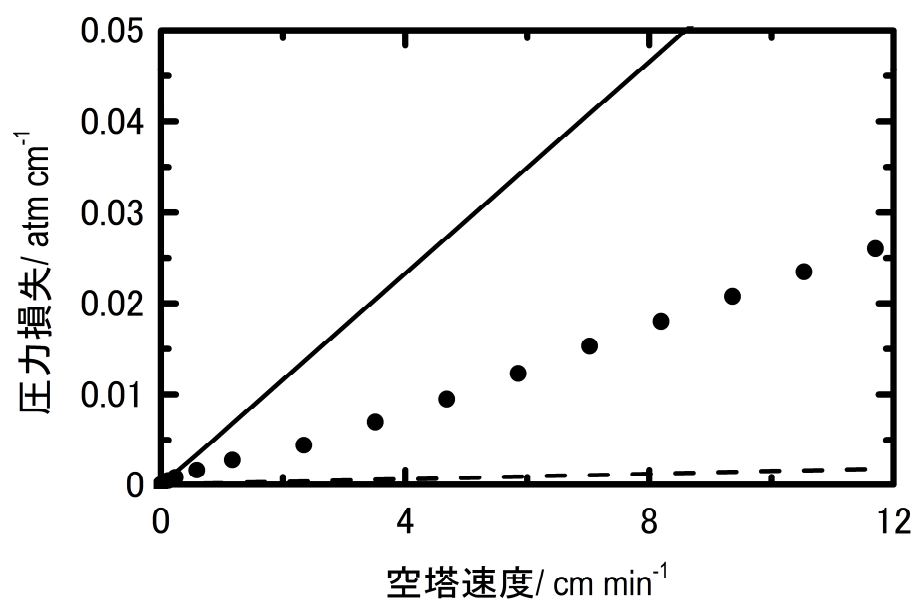


図 3-2 RzFMH 内を水が通過した際の圧力損失 (●)。

直線は Hagen-Poiseuille 式により算出した径が 88.2 μm の
マイクロキャピラリーの圧力損失の計算値 (破線)

および Kozeny-Carman 式により算出した径が 41.1 μm の球状粒子を
空隙率が 0.45 になるように充填した
粒子充填層反応器の圧力損失の計算値 (直線)

RzFMH の空隙率 (0.46) は一般的な球状粒子を充填した充填層反応器の空隙率 (0.4-0.5) と同程度であった。以上の結果から、一般的なイオン交換樹脂 (約 500 μm) を充填した反応塔と比較して、壁内の短い拡散距離を達成できると期待される。

続いて, RzFMH に流体として水を通させた際の圧力損失から RzFMH の流体抵抗を評価した。得られた結果をまとめたものを図 3-2 に示す。図より, 空塔速度の上昇に伴い, 流体抵抗が直線的に上昇することがわかった。

マクロ孔の流路内を流れる流体は層流であると考えられ, 直状の管を流れる層流の圧力損失を記述する以下の Hagen-Poiseuille の式(3-1)により得られた結果を評価した[9]。

$$\Delta P = \frac{32\mu Lu}{\varepsilon_1 D^2} \quad (3-1)$$

ここで, ΔP は圧力損失, μ は測定温度における流体の粘度, L は試料の長さ, u は空塔速度, ε_1 はマイクロハニカム状材料内の空隙率, D_R はマイクロハニカム状材料の平均開口径である。RzFMH により生じた圧力損失は式(3-1)から算出した流体抵抗に比べて約 15 倍大きかった。これは, RzFMH 内部での流路の分岐・合流や試料の膨潤に伴う空隙率の低下が原因であると考えられる。

続いて, RzFMH により生じた圧力損失を粒子充填層反応器により生じた圧力損失と比較し, マイクロハニカム構造への成型による流体抵抗への影響の検討を試みた (図 3-2)。ここで, 粒子充填層反応器の圧力損失を以下の Kozeny-Carman の式(3-2) より算出した[10]。

$$\Delta P = K \frac{(1-\varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p^3} \frac{\mu L_p u}{d_p^2} \quad (3-2)$$

ここで K は Kozeny 定数, ε_p は粒子充填層反応器の空隙率, L_p は充填高さ, d_p は粒子の直径である。本章では, 空隙率として一般的な充填層の空隙率である 0.45 を用い[11], Kozeny 定数は空隙率や粒子の形状により変化するが, 一般的な空隙率の球状粒子を充填した場合に用いられる 180 を用いた[10]。ここで, 水で膨潤した RzFMH は直径と高さ共に, 乾燥時と比較して 1.37 倍になった。空隙および樹脂壁が共に均等に膨潤していると仮定し, 乾燥時の壁厚および平均開口径から膨潤時樹脂の壁厚および平均開口径を算出すると, 樹脂壁厚および平均開口径はそれぞれ, 41.1 μm , 88.2 μm となった。本章では, 樹脂内の拡散距離を等しくするため, 反応器に充填する粒子の直径はマイクロハニカム状材料の壁の厚み (41.1 μm) と同じとして粒子充填層反応器の圧力損失を算出した。その結果, 粒子充填層反応器と比較して RzFMH の流体抵抗は約 3 分の 1 となった (図 3-2)。

一般的に粒子充填層反応器内の流路の相当直径 D_h は以下の式(3-3)で算出される[12]。

$$D_h = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_p \quad (3-3)$$

これから、RzFMH の壁の厚みと同程度の粒子径を持つ粒子を充填したときの粒子充填層反応器のチャンネルの相当直径は約 22.4 μm となり、この値は RzFMH の場合の約 3 分の 1 である。すなわち、RzFMH は比較的大きな流路をもつことから、粒子充填層反応器に比べて流体抵抗を低く保つことができたと考えられる。以上より、マイクロハニカム状に成型することにより、一般的な粒子充填層反応器と同程度の空隙率であるにも関わらず、大幅に流体抵抗を両立できることが示唆された。

3.3.2. マイクロハニカム状金属担持炭素の構造

3.3.1.節で得られたマイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の応用として、イオン交換によりニッケルを導入し、その後窒素流通下で焼成することによりマイクロハニカム状ニッケル担持炭素 (Ni-CMH) を作製した。図 3-3 に得られた Ni-CMH の外観および断面の SEM 像を示す。これから、イオン交換および焼成後も試料が円柱状の形状を保持し、マイクロハニカム構造を保持していることが示唆された。また、得られた Ni-CMH の平均壁厚および開口径はそれぞれ 27.6 および 57.4 μm であり、マクロ孔空隙率は約 46% であった。壁厚や開口径が RzFMH よりも小さかったのは、焼成により試料が収縮したためであると考えられる。ここで、焼成前のマクロ孔空隙率が約 45% と Ni-CMH と同程度であることから、ニッケルイオンへの交換反応および焼成による収縮に伴う空隙率の変化はほとんどないことが示唆された。

得られた Ni-CMH に流体として空気を通過させた際の圧力損失を測定したものを図 3-4 に示す。同じ図に、式(3-1)、(3-2)より算出したキャピラリーおよび粒子充填層反応器の圧力損失も示す。空塔速度の上昇に伴い、Ni-CMH の流体抵抗が直線的に上昇していた (図 3-4)。また Ni-CMH と同流路のキャピラリーと比較して流体抵抗が約 5 倍大きかった。これは、RzFMH の流路の偏曲を炭素化後も保持しているためであると考えられる。また、粒子充填層反応器と比較して流体抵抗は約 7 分の 1 にできることが判明した。これは粒子充填層反応器の流路の相当直径 (約 16.6 μm) に比べて、Ni-CMH が大きな流路 (57.4 μm) を持つためであると考えられる (3.3.1.節参照)。以上より、RzFMH はイオン交換によるニッケルの導入およびその後の炭素化後も一般的な粒子充填層反応器と同程度の空隙率を維持し、流体抵抗を低く保つことができたことが示唆された。これから、Ni-CMH は流体抵抗と拡散距離の両方の観点から優れた材料であるといえる。

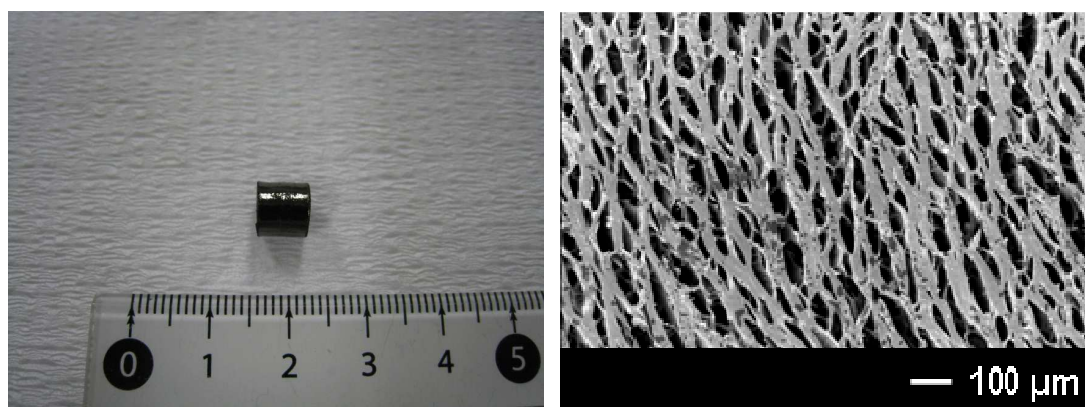


図 3-3 Ni-CMH の外観（左）および断面の SEM 像（右）

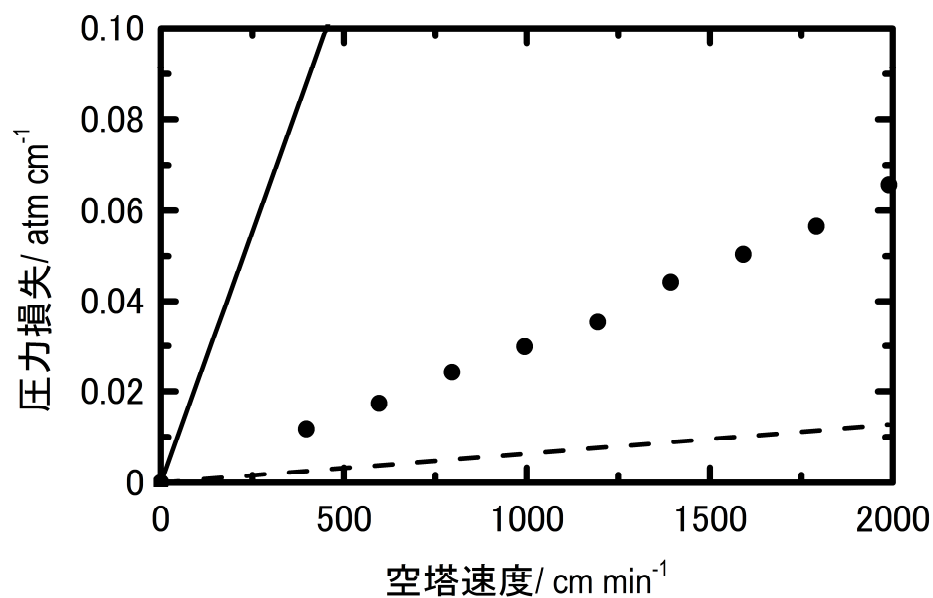


図 3-4 873 K で焼成して得られた Ni-CMH 内を
空気が通過した際の圧力損失 (●)。

直線は Hagen-Poiseuille 式により算出した径が $57.4 \mu\text{m}$ の
マイクロキャピラリーの圧力損失の計算値 (破線)

および Kozeny-Carman 式により算出した径が $27.6 \mu\text{m}$ の粒子を空隙率が
0.45 になるように充填した粒子充填層反応器の圧力損失の計算値 (直線)

表 3-1 焼成温度の異なる Ni-CMH の細孔構造および Ni 担持量・結晶子径

焼成温度	表面積 ^a	細孔容積		Ni 担持量	結晶子径 ^d
		ミクロ孔 ^b	全細孔 ^c		
/ K	/ m ² (STP) g ⁻¹	/ cm ³ g ⁻¹	/ cm ³ g ⁻¹	/ wt. %	/ nm
773	254	0.096	0.116	22.1	5.3
873	408	0.167	0.178	25.9	5.1
973	394	0.162	0.169	26.7	6.3
1073	385	0.157	0.167	26.9	12.9
1173	61	0.002	0.126	27.2	55.6

^a BET 法により算出^b α_s 法により算出^c 相対圧 0.95 の吸着量から算出^d XPD パターンにシェラー式を適用することにより算出

3.3.3. 焼成温度による影響の検討

炭素化の際の焼成温度による細孔構造への影響を検討するため、773-1173 K で焼成して得られた Ni-CMH の窒素吸着実験を行った。得られた結果をまとめたものを図 3-5 および表 3-1 に示す。873-1073 K で焼成した場合と比較して、773 K で焼成して得られた Ni-CMH の表面積が小さかった（表 3-1）。また、773 -1073 K で焼成した Ni-CMH は I 型の吸着等温線であり（図 3-5）、全細孔容積に閉めるミクロ孔の割合は 80%以上であった（表 3-1）。これに対し、1173 K で焼成した場合は IV 型の等温線であり（図 3-5）、ミクロ孔容積は全細孔容積の 1%以下であった。これらから、1173 K の高温で焼成した場合にはミクロ孔が大幅に減少し、メソ孔が導入されることが示唆された。

773 K で焼成して得られた Ni-CMH の表面積が 873-1073 K で焼成した場合よりも小さかったのは、773 K の焼成では前駆体である RzF ゲルの炭素化が十分に進行していなかったため、炭素に伴う重量減少量が相対的に小さかったためだと考えられる。また、1173 K 以上で焼成して得られた Ni-CMH の表面積が減少したのは、焼成によって得られた炭素の結晶化が進行したためであると考えられる。

続いて、表 3-1 に異なる焼成温度で作製した Ni-CMH のニッケル担持量を熱重量分析により算出した結果を示す。これから、773 K で焼成した場のニッケル担持量(22.1 wt.%) はそれ以上の高温で焼成した場合 (25.9-27.2 wt.%) と比較して小さかった。これも、773 K で焼成した場合には炭素化が十分に進行しておらず、炭素化に伴う担体の重量減少が十分に進行していなかったため、見かけの担持量が低かったためであると考えられる。

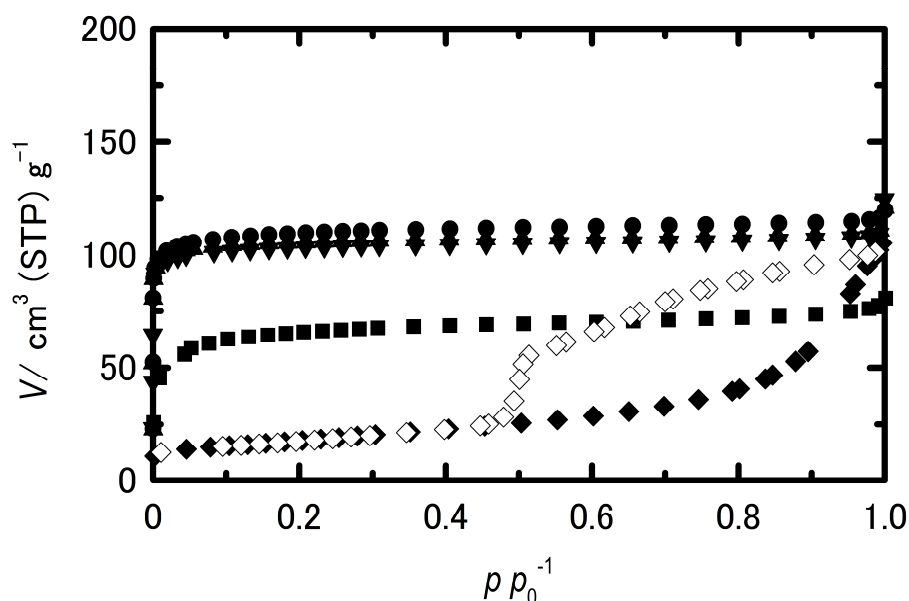


図 3-5 各種焼成温度で作製した Ni-CMH の窒素吸脱着等温線。

焼成温度；773 K (■)，873 K (●)，973 K (▲)，
1073 K (▼)，1173 K (◆，◇)。

塗りつぶし：吸着等温線，白抜き：脱着等温線

図 3-6 に Ni-CMH の XRD 回折パターンを示す。また，表 3-1 に式(3-4)で示すシェラー式により算出した結晶子径を示す。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3-4)$$

ここで， t は結晶子径， λ は入射 X 線の波長， B は回折線幅の広がり， θ はブラッグ角である。図 3-6 より，773 および 873 K で焼成した場合と比較して，973 K 以上で焼成して得られた Ni-CMH のニッケルに由来するピーク ($2\theta = 44^\circ$ ， 52°) が高温で焼成するにつれてピークがシャープになっている。XRD における 44° のピークを用いて式(3-4)から算出したニッケルの結晶子径は 873 K 以下では約 5 nm であったのに対し，それ以上の高温で焼成した場合には結晶子径が増加することが確認された。さらに，1073 K 以上の焼成では急激に結晶子径が増加した (表 3-1)。973 K 以上での焼成によりニッケル粒子径の増加は三浦，中川らによっても報告されており[4]，これはシンタリングによりニッケル粒子の凝集したためであると考えられる。また，1173 K で焼成した Ni-CMH には炭素の(002)面に由来するシャープなピーク ($2\theta = 26.4^\circ$) が存在した (図 3-6)。これは，ニッケルが触媒として作用し低温で黒鉛化が進行したためであると考えられる[13,14]。ま

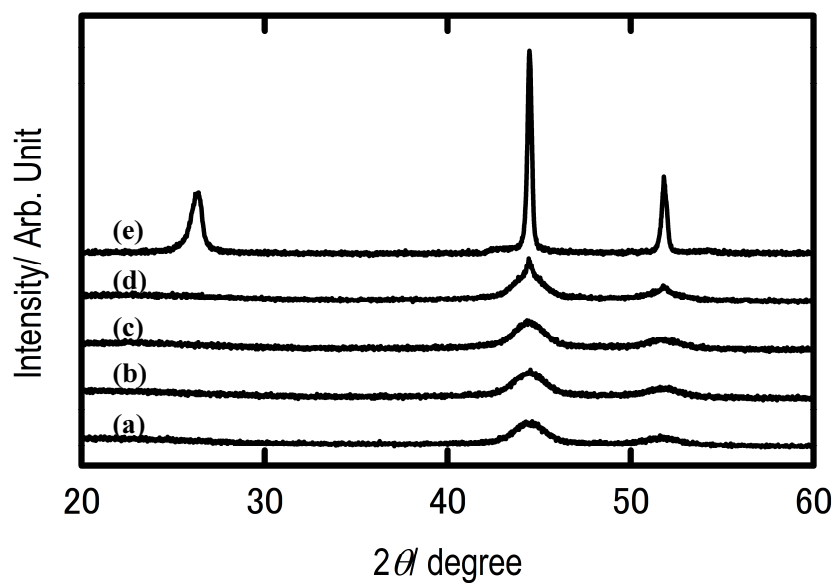


図 3-6 各種焼成温度で作製した Ni-CMH の粉末 XRD パターン。
焼成温度 ; 773 K (a), 873 K (b), 973 K (c),
1073 K (d), 1173 K (e)

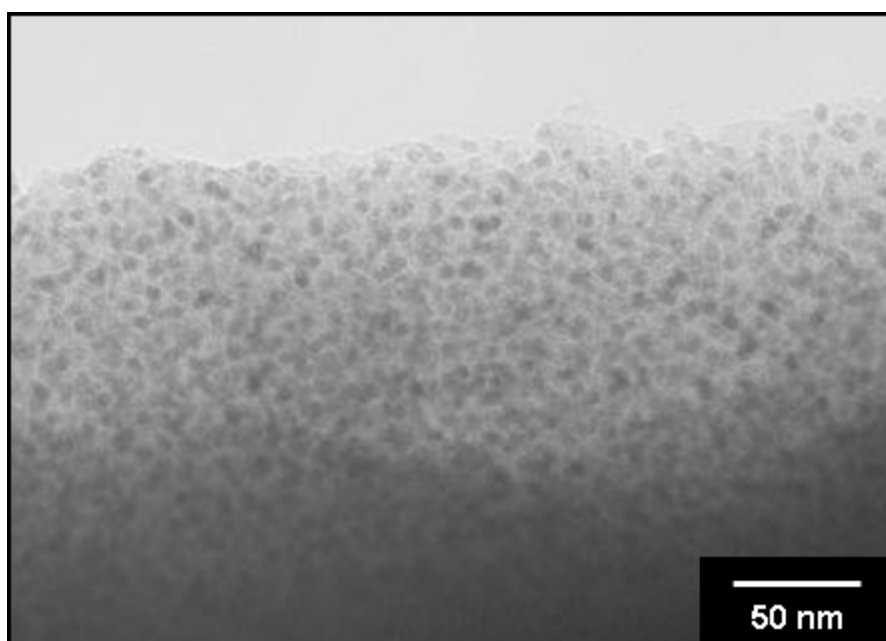


図 3-7 873 K で焼成して得られた Ni-CMH の TEM 像

た、黒鉛化が進行した焼成温度とミクロ孔の大幅な減少が確認された焼成温度が一致したことから、ミクロ孔の減少は黒鉛化によるものであると考えられる。

図 3-7 に 873 K で焼成して得られた Ni-CMH の TEM 像を示す。図より、ニッケルの粒子径は XRD で得られた結果と同様の約 5 nm であることがわかった。ここで、金属担持炭素は一般的に含浸法により調製される。この方法でニッケル担持炭素を調製すると、約 20 wt.% と多量のニッケルを担持した場合には粒子径が 8 nm 以上と大きくなってしまいう[15,16]。これに対し、本手法ではニッケル担持量が約 26 wt.% と多いにも関わらず、その粒子径が約 5 nm であったことから、ニッケルが炭素に高密度・高分散していることが示唆された。以上の結果から、RzFMH にイオン交換反応によりニッケルを導入することにより、高密度・高分散にニッケルが担持されたマイクロハニカム状炭素が得られることがわかった。

3.4. 結言

本章では、弱酸性イオン交換樹脂の前駆体であるレゾルシン酸-ホルムアルデヒド樹脂を一方向凍結することにより、マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の開発に成功した。また、得られたマイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂の応用として、イオン交換反応によりニッケルを導入し、炭素化することによりニッケル担持マイクロハニカム状炭素 (Ni-CMH) の作製に成功した。Ni-CMH のマクロ孔空隙率は約 46% と一般的な球状粒子を充填した反応器と同程度の空隙率であるにも関わらず、Ni-CMH のハニカム壁と同じ径の粒子 (27.6 μm) を充填した反応器と比較して流体抵抗を約 7 分の 1 まで低減可能であった。また、873 K で焼成した得られた Ni-CMH には約 26 wt.% のニッケル粒子が約 5 nm の結晶子径で担持されていた。以上より、マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂は高い充填率と低い流体抵抗を両立できるマイクロハニカム状の金属担持炭素の前駆体として有用であることが示唆された。

3.5. 参考文献

- [1] J.P. Chen, L. Hong, S. Wu, L. Wang, *Langmuir*. **18** (2002) 9413–9421.
- [2] M. Pesavento, R. Biesuz, J.L. Cortina, *Anal. Chim. Acta*. **298** (1994) 225–232.
- [3] 三浦幸一, 中川浩行, 井戸聡, 触媒. **51** (2009) 32–38.
- [4] A. Sharma, I. Saito, H. Nakagawa, K. Miura, *Fuel*. **86** (2007) 915–920.
- [5] K. Miura, H. Nakagawa, R. Kitaura, T. Satoh, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 1623–1629.

- [6] A. Sharma, H. Nakagawa, K. Miura, *Fuel*. **85** (2006) 2396–2401.
- [7] K.U. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77** (1998) 295–320.
- [8] M. Thommes, M. Sharon, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C*. **116** (2012) 18816–18823.
- [9] W.A. Phillip, J. Rzaev, M.A. Hillmyer, E.L. Cussler, *J. Memb. Sci.* **286** (2006) 144–152.
- [10] N. Vervoort, P. Gzil, G. V Baron, G. Desmet, *Anal. Chem.* **75** (2003) 843–850.
- [11] R.G. Holdich, “Fundamentals of Particle Technology,” Midland Information Technology and Publishing, UK, 2002.
- [12] J. Freiding, F.-C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Appl. Catal. A Gen.* **328** (2007) 210–218.
- [13] R. Lamber, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *Surf. Sci.* **197** (1988) 402–414.
- [14] M. Yudasaka, K. Tasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, E. Ota, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 7623–7629.
- [15] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V.A. de la P. O’Shea, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, *Appl. Catal. B Environ.* **145** (2014) 91–100.
- [16] M. Lillo-Ródenas, K. Aguey-Zinsou, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Z. Guo, *J. Phys. Chem. C*. **112** (2008) 5984–5992.

第2部

マイクロハニカム状多孔質材料への 酸点導入による新規固体酸の開発

第4章

マイクロハニカム状 Nafion 樹脂固定化シリカの開発

4.1. 緒言

Nafion 樹脂はフルオロカーボンを骨格にしたイオン交換樹脂であり (図 4-1), 一般的に触媒として用いられているスチレン系のイオン交換樹脂である Amberlyst-15 に比べて高い酸強度を持ち[1], また一般に液体酸として用いられている硫酸に匹敵する酸強度を持つことから多くの反応に有用な固体酸触媒である[2,3]。しかし, Nafion 樹脂自体の表面積が非常に小さいため ($0.02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下), Nafion 樹脂の内部まで有効に用いることは困難であった[3]。この問題の解決策として, 高表面積の担体に Nafion 樹脂の微粒子を固定化し, 反応基質の Nafion 樹脂への拡散を容易にする方法が考えられる。しかし, 一般的な含浸法を用いてアモルファスシリカに Nafion 樹脂の担持した場合には, 担持した Nafion 樹脂が単純なエタノールでの処理により容易に脱離することが報告されている[4,5]。ここで, ゼル-ゲル法により作製したシリカゾルの中に Nafion 樹脂の微粒子 (5-30 nm) を固定化した Nafion 樹脂シリカコンポジット材料 (Nafion resin/silica nanocomposite, 図 4-1) が開発されており[5,6], Nafion 樹脂そのものではほとんど活性を示さなかった反応においても, Nafion 樹脂の脱離がない状態で高い見かけの触媒活性を示すことが報告されている[4-12]。

この Nafion 樹脂シリカコンポジットを氷晶テンプレート法によりマイクロハニカム構造に成型できれば, 内部の酸点への拡散抵抗の低減と反応基質を含む流体が触媒層を通過した際の流体抵抗の低減を両立が可能であると考えられる。そこで本章では, Nafion 樹脂の微粒子をシリカゾル中に分散させ, 得られた Nafion 樹脂混合シリカ湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することによりマイクロハニカム構造に成型し, マイクロハニカム状固体酸を得ることを目指した。そして, 熱重量分析および元素マッピングにより, Nafion 樹脂の固定状態の検討を行い, マイクロハニカム状シリカ内に固定

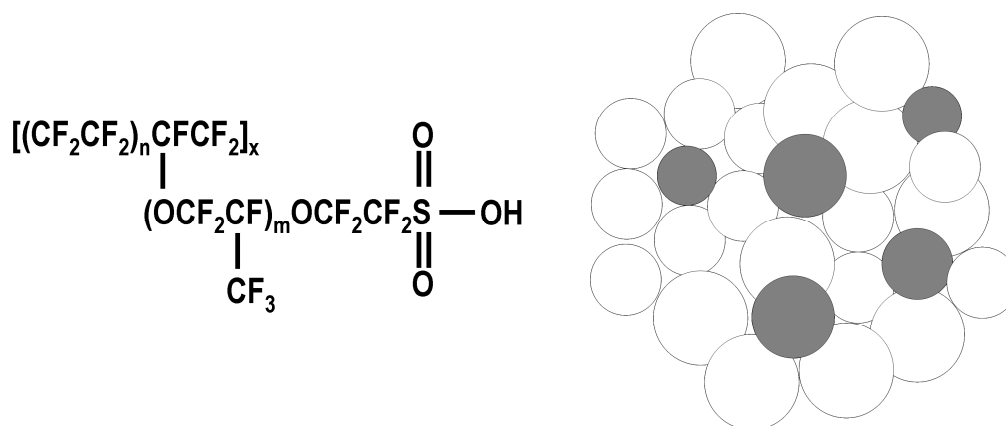


図 4-1 Nafion 樹脂（左）および Nafion 樹脂シリカコンポジット（右）の構造，黒丸：Nafion 微粒子，白丸：シリカ微粒子。参考文献[6,7]より再描画した。

化された Nafion 樹脂が酸触媒として有効に機能することを酢酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用して検討をした。さらに，マイクロハニカム状シリカの細孔構造の制御により，Nafion 樹脂の微粒子への反応物のアクセス性を向上させ，固定化した Nafion 樹脂の効率的な利用も試みた。

4.2. 実験

4.2.1. 試薬

マイクロハニカム状 Nafion 樹脂固定化シリカ (Nafion-SMH) およびマイクロハニカム状シリカ (SMH) の作製のために使用した試薬であるけい酸ナトリウム溶液 (54%)，*tert*-ブチルアルコール (TBA, 99%)，アンモニア (25%)，硝酸 (35%)，Nafion-SMH の作製のために使用した試薬である Nafion 樹脂分散溶液 (DE1021, 10%，Nafion 樹脂のスルホ基密度：0.97-1.03 mmol g⁻¹)，反応実験用に用いたエタノール (99.9%)，酢酸 (99.9%)，ピリジン (99%)，ドデカン酸 (95%) および触媒活性の比較として用いた Nafion NR50 (粒子径約 2.0 mm，Nafion 樹脂のスルホ基密度：0.90 mmol g⁻¹) はすべて和光純薬株式会社から購入した。また Nafion-SMH および SMH を作製するために利用したイオン交換樹脂 (Amberlite® IR120B H AG) はオルガノ株式会社から購入した。

4.2.2. 試料作製方法

けい酸ナトリウム溶液を SiO_2 濃度が 1.9 mol L^{-1} となるようにイオン交換水を用いて希釈した。次に、希釈した溶液へ湿潤状態のイオン交換樹脂（水分量約 44~48%）を加えて、溶液の pH を約 2.8 に調整した。得られたゾル中の SiO_2 濃度は約 1.2 mol L^{-1} であった。得られたゾルからイオン交換樹脂を除去し、予め Nafion 樹脂濃度が全試料重量の 13 wt.% になるように Nafion 分散液を予め加えたポリプロピレン（PP）チューブ（内径：13 mm，長さ：125 mm）へと注いだ。その後、PP チューブの蓋をし、ゲルの流動性が無くなりゲル化するまで 303 K でエージングさせた。ゲルの硬さを調節するために、303 K でゲル化に要した等倍の時間そのゲルをさらにエージングさせた。その後、PP チューブを液体窒素を満たした冷媒槽（77 K）へ定速モーターを用いて PP チューブの底から 6 cm h^{-1} の一定速度で挿入することで凍結させた。PP チューブ内のゲルが完全に凍結した後、PP チューブを冷媒槽から取り出し、PP チューブの底を切断し、底から押し出すことで PP チューブからゲルを取り出した。ゲルが凍結した状態で、氷柱が安定成長しにくい底から 4 cm 未満の部分除去し、残りのゲルは約 1-3 cm の長さに切断した。切断後のゲルを TBA に浸漬させて、323 K で振盪させることにより、ゲル中の水を TBA へと置換した。置換をより進めるために、ゲルが浸漬している TBA を 2 日間で 3 回新しいものに換えた。TBA が常に凍結した状態で凍結乾燥を行うために、溶媒置換後のゲルを 263 K の恒温槽で 4 時間凍結させてから、恒温槽に入った状態で真空状態にすることで凍結乾燥させた。得られた試料を今後 Nafion-SMH と記述する。上記作製方法から、Nafion-SMH 作製時にイオン交換樹脂により除去仕切れなかったナトリウムイオンと Nafion 樹脂のパーフルオロスルホ基がシリカゾル中でイオン交換反応を進行することが予想される。そこで、Nafion-SMH 中の Nafion 樹脂は触媒として用いる前に 25%硝酸によるプロトン化を行った[3]。プロトン化は、25 mL の 25%硝酸が入った試験管（内径：18 mm，長さ：180 mm）に Nafion-SMH を入れ、323 K で 18 h 処理することにより行った。硝酸処理後、洗浄液の pH が中性になるまで徹底的にイオン交換水で洗浄し、上述した方法で試料内の溶媒を TBA に置換した。その後、上述した凍結乾燥を行うことによりプロトン化した Nafion-SMH を得た。

一部の試料は Nafion 樹脂を混合せずに作製した。得られた試料を今後 SMH と記述する。

4.2.3. 細孔構造制御方法

Nafion-SMH および SMH の細孔構造の制御のため、一方向凍結操作後に解凍した状態のゲル、もしくは凍結乾燥の操作後の乾燥状態のゲルを、ゲルの体積の約 5 倍の量のアンモニアおよび硝酸水溶液を満たしたガラス管（内径：24.7 mm，長さ：68.5 mm）内で保存し、エージングを行った。ここでアンモニアは 0.01, 0.1 mol L⁻¹ の濃度の溶液を、硝酸は 25% の濃度の溶液を用いた。また、エージング温度は 303, 323, 353 K または室温（約 298 K）で行った。このエージング操作は 1 から 120 h 行った。エージング後のゲルは徹底的にイオン交換水で洗浄し、その後ガラス管内に TBA を加え、ゲル内の溶媒をエージング溶液から TBA を置換してから凍結乾燥を行った。

4.2.4. 評価方法

試料のモルフォロジーを観察するために走査型電子顕微鏡（SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社）で試料の断面を直接観察した。試料に存在するマクロ孔の相当直径（ D_E ）は、得られた断面の SEM 像のマクロ孔の短軸（ l_a ）および長軸（ l_b ）の長さを測定し、式(4-1)により算出した[13]。また、平均相当直径は得られた相当直径を平均することにより算出した。

$$D_E = \left(\frac{32l_a^3l_b^3}{l_a^2 + l_b^2} \right)^{1/4} \quad (4-1)$$

試料に流体を通過させた際に生じる流体抵抗は、HPLC ポンプ（PU-2080, 日本分光株式会社）を用いて流量を 0-10 mL min⁻¹ の範囲で試料に流体として水を通させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。この実験は 293 K で行った。試料中に固定化された Nafion 樹脂量は、約 8 mg の Nafion-SMH を熱重量測定装置（TGA-50, 株式会社島津製作所）内で室温から 1073 K まで加熱して Nafion 樹脂を熱分解させた際の Nafion 樹脂の熱分解による重量減少量から算出した。測定は空気を 20 mL min⁻¹ で流通させることにより行った。ここで、熱重量測定の際に生じる温度勾配により生じる対流および浮力による重量変化の影響を避けるため、試料を乗せて測定した熱重量変化から試料を乗せずに測定した熱重量変化を差し引いた結果を Nafion-SMH の熱重量変化とした。熱重量変化の比較のため、同様の実験をバルク状の Nafion 樹脂（Nafion NR50）および SMH を用いて行った。試料のスルホ基量は、Nafion 分散液中に Nafion 樹脂のスルホ基密度を 1.0 mmol g⁻¹ と仮定し、熱重量分析により算出した Nafion 樹脂の重量から算出した。試料内の Nafion 樹脂の分散状態はオージェ分光分析装置（AES,

JAMP-9500F, 日本電子株式会社)を用いて測定した。ここで電子プローブの加速電圧, 電流量はそれぞれ 10 kV, 1 nA とし, 試料ステージを 70°傾けた状態で測定を行った。試料はカーボンペーストを用いて試料台に固定した。試料の細孔構造は自動比表面積／細孔分布測定装置 (BELSORP-mini, 日本ベル株式会社)を用いて, 77 K における窒素吸着実験により評価した。測定前に試料は窒素流通下 (20 mL min^{-1} , 純度 99.999%) 523 K に加熱することにより前処理し, 試料の表面積は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により算出した。また, 試料のミクロ孔容積は t -plot 法により算出し, 全細孔容積は相対圧 0.95 における吸着量に Gurvich 則を適用することにより算出した[14]。試料の平均細孔径は求めた全細孔容積と BET 表面積から算出した[15]。

4.2.5. 触媒活性評価方法

試料の触媒活性は, 回分式における 333 K の酢酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用して評価した。比較のため, 反応はバルク状の Nafion 樹脂 (Nafion NR50) を用いても行った。触媒中のスルホ基の量がエタノールおよび酢酸に対して 0.01 mol%になる量の触媒を用いた。プロトン化した Nafion-SMH を触媒として用いる場合は, 試料 (径: 約 1 cm, 長さ: 約 2 cm) を粉砕せずに反応を行った。また, Nafion NR50 を触媒として用いる場合には, 予め内部拡散の影響を排除するため, 粒径が 1 mm 以下になるまでカッターで切断したものを用いた。ここで, 乾燥した Nafion NR50 を反応溶液中に投入した場合, 触媒内部の酸点を有効に利用することができないため[7], 373 K, 50 Pa で 4 時間真空加熱前処理した Nafion NR50 を反応基質であるエタノールが入ったガラス管 (内径: 30 mm, 長さ: 78 mm) に投入して一晩放置し, 予め膨潤させてから用いた。反応条件を等しくするため, Nafion-SMH を触媒に用いた場合でもエタノール中で一晩放置した。触媒入りのエタノールと酢酸は別々の容器で反応温度まで予め加熱し, エタノールと酢酸を混合した瞬間を反応の開始とした。また反応は 500 rpm (Nafion-SMH の場合は 300 rpm) で攪拌し, 還流条件化で行った。定期的に反応溶液 (40 μL) をマイクロピペットを用いて採取した。反応溶液はキャピラリーカラム (HR-1, 内径: 0.25 mm, 長さ: 25 m, 信和化工株式会社) および FID 検出器を装着したガスクロマトグラフ (GC, GC-17A, 株式会社島津製作所) を用いて分析した。また, 採取した反応溶液からマイクロシリンジ (MS-01, 伊藤製作所) を用いて 0.2 μL 採取し, スピリット比を 1:82 で GC に注入した。GC のオーブン, 注入口, 検出器の温度はそれぞれ, 308, 423, 523 K に設定した。比較のため, 触媒無添加の場合の反応も行った。一部の実験では活性化エネルギーを評価するため 323, 343 K で同様の実験を行った。活性化エネルギーは, 転化率が 5%以下の初期活性から算出し

た。また、Nafion-SMH 内に固定化された Nafion 樹脂がすべて反応に寄与しているかを確認するため、一部の Nafion-SMH は予めエタノールに対して 0.0025, 0.0050, 0.0075, 0.0100 mol% になる量のピリジンを加えたエタノールに投入し、酸点をピリジンにより被毒した。ピリジンによる被毒は 323 K で一晩行った。ここで、エタノールに対して 0.0100 mol% に相当するピリジンを加えた場合は、ピリジンによる被毒を完全に進行させるため、1 日と 1 晩被毒を行った。ピリジンによる被毒の操作は 323 K で行った。

同様の実験を流通式においても行った。約 2 cm の試料を熱収縮チューブ（直径：9 mm，長さ：20 mm）に固定化したものを反応器とし、333 K に保持したカラムオープンに入れ、HPLC ポンプを用いて同流量のエタノールと酢酸を通過させることにより反応を行った。ここで、液空間速度（liquid hourly space velocity, LHSV）は $0.8\text{--}6.1\text{ h}^{-1}$ で反応を行った。反応器出口から液体が出た瞬間を反応の開始とし、採取した液体は上述した GC を用いて分析した。また、一部の実験では活性化エネルギーを評価するため、カラムオープンの温度を 323, 343 K（実測：341 K）に設定して反応を行った。活性化エネルギーは 10% 以下の転化率での活性から算出した。この実験は LHSV を 3.9 h^{-1} で行った。比較のため、触媒無添加の場合の反応も行った。具体的には、熱収縮チューブを反応器として反応を行った。

試料の触媒活性は、343 K における回分式におけるドデカン酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用しても評価した。ここで、ドデカン酸単体では室温において固体であるため、反応前にエタノールに溶解させる必要がある。触媒を加える前に反応が進むのを避けるため、この溶解の操作は室温で行った。触媒を加える前の混合による反応が無視できる程小さいことは予め確認した。典型的な方法として、100 mmol のエタノールと 10 mmol のドデカン酸を 50 mL のガラス瓶に入れ、ドデカン酸が完全に溶解するまで約 1 min 混合した。その後、エタノールとドデカン酸の重量の合計の 1 wt.% の試料をガラス瓶に投入し、343 K に保持した温浴にガラス瓶を入れることにより反応を開始した。ガラス瓶を温浴に入れた瞬間を反応の開始とした。また反応は 300 rpm で攪拌し、還流条件化で行った。定期的に反応溶液を採取し、上述した GC を用いて分析した。GC のオープン、注入口、検出器の温度はそれぞれ、473, 553, 553 K に設定した。

第4章 マイクロハニカム状 Nafion 樹脂固定化シリカの開発

表 4-1 試料のエージング条件および細孔構造特性と Nafion 固定化量

試料名	エージング ^a	タイミング ^a	濃度 ^a	温度 ^a	時間 ^a	表面積 ^c	細孔容積 ^d	平均細孔径	Nafion 量
	水溶液			/ K	/ h	/ m ² g ⁻¹	/ cm ³ g ⁻¹	/ nm	/ wt. %
SMH	-	-	-	-	-	722	0.32	-	
Nafion-SMH-1 ^b	-	-	-	-	-	627	0.30	-	14.3
Nafion-SMH-2	アンモニア	乾燥前	0.01 M	298	120	415	1.14	10.95	11.0
Nafion-SMH-3	アンモニア	乾燥前	0.1 M	298	120	366	1.33	14.55	-
Nafion-SMH-4	アンモニア	乾燥前	0.1 M	323	120	224	0.96	17.18	8.0
Nafion-SMH-5	アンモニア	乾燥前	0.1 M	363	120	132	0.54	16.31	4.3
Nafion-SMH-6	硝酸	乾燥前	25%	323	1	997	0.70	2.82	-
Nafion-SMH-7	硝酸	乾燥前	25%	323	3	971	0.74	3.04	-
Nafion-SMH-8	硝酸	乾燥前	25%	323	6	991	0.82	3.33	-
Nafion-SMH-9	硝酸	乾燥前	25%	323	18	848	0.84	3.97	-
Nafion-SMH-10	硝酸	乾燥前	25%	303	24	937	0.77	3.29	-
Nafion-SMH-11	硝酸	乾燥前	25%	323	24	782	0.80	4.10	13.8
Nafion-SMH-12	硝酸	乾燥前	25%	363	24	493	0.87	7.05	9.5
Nafion-SMH-13	硝酸	乾燥前	25%	323	48	707	0.83	4.71	-
Nafion-SMH-14	硝酸	乾燥前	25%	323	72	653	0.80	4.89	-
Nafion-SMH-15	硝酸	乾燥前	25%	323	96	616	0.82	5.31	-
Nafion-SMH-16	硝酸	乾燥前	25%	323	120	551	0.73	5.32	12.7
Nafion-SMH-17	硝酸	乾燥前	25%	363	120	334	0.85	10.16	5.4
Nafion-SMH-18	アンモニア	乾燥後	0.1 M	323	24	283	0.63	8.91	13.7

^a エージングの条件

^b 細孔構造（および流通式のエステル化反応）は同条件で作製した別のロットの試料を用いた

^c BET 法により算出

^d 相対圧 0.95 の吸着量から算出

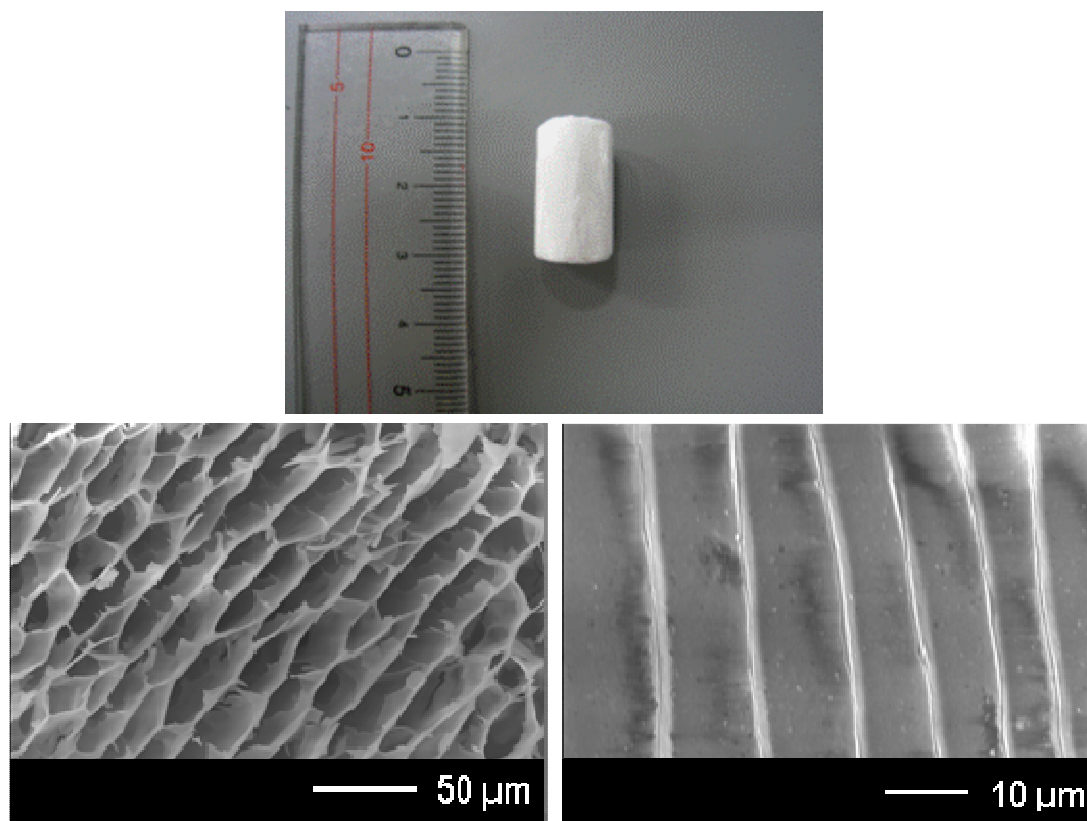


図 4-2 Nafion-SMH の外観（上）および
SEM により観察した横断面（左下）および縦断面（右下）の像

4.3. 結果と考察

4.3.1. マイクロハニカム状 Nafion 樹脂固定化シリカの構造

図 4-2 に得られた Nafion-SMH の外観および断面の SEM 像を示す。図より、試料が前駆体である湿潤ゲルの形状を保持した円柱状であり、また直状の流路が並列して存在するマイクロハニカム構造を持つことが確認できた。得られた Nafion-SMH の短軸および長軸の長さは、それぞれ $17 \pm 2 \mu\text{m}$ および $45 \pm 13 \mu\text{m}$ であり、式(4-1)から Nafion-SMH の相当直径は $25 \pm 3 \mu\text{m}$ であることがわかった。また、Nafion-SMH のハニカム壁の厚みは約 $2 \mu\text{m}$ であり、Nafion-SMH の空隙率は約 85%であった。

得られた Nafion-SMH に流体として水を通過させた際の圧力損失により、Nafion-SMH の流体抵抗を評価した。得られた結果をまとめたものを図 4-3 に示す。線

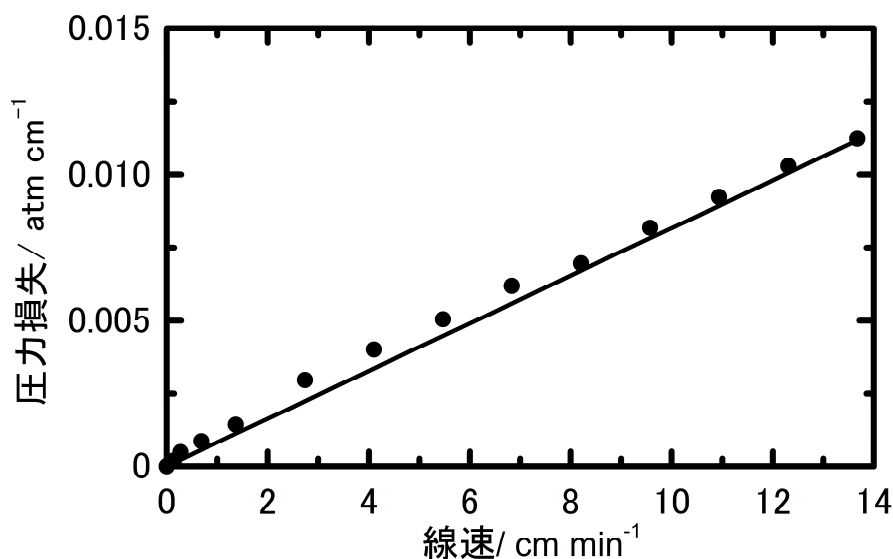


図 4-3 Nafion-SMH 内を水が通過した際の圧力損失 (●)。直線は Hagen-Poiseuille 式により算出した径が 25 μm のキャピラリーの圧力損失の計算値

速が上昇するにつれて、Nafion-SMH の流体抵抗が上昇した。マクロ孔の流路内を流れる流体は層流であると考えられ、直状の管を流れる層流の圧力損失を記述する以下の Hagen-Poiseuille の式 (4-2) により得られた結果を評価した[16,17]。

$$\Delta P = \frac{32\mu L_N u}{\varepsilon_N D_N^2} \quad (4-2)$$

ここで、 ΔP は圧力損失、 μ は測定温度における水の粘度、 L_N は Nafion-SMH の長さ、 u は空塔速度、 ε_N は Nafion-SMH の空隙率、 D_N は Nafion-SMH の相当直径である。また、線速は u/ε_N として算出した。式(4-2)で算出した Nafion-SMH の圧力損失の計算値は、実測値と同程度であった。すなわち、Nafion-SMH の流体抵抗は理想的な直状のキャピラリーの束と同程度であり、Nafion-SMH は理想的なマイクロハニカム構造を有することが示唆された。また、一般的に管内に流体が流れた際に生じる流体抵抗は壁の粗さにより変化する。Nafion-SMH とキャピラリーの束の圧力損失が一致したことから、Nafion 固定化によるハニカム壁の粗さに影響を与えないことが示唆された。

Nafion-SMH は約 85%と高い空隙率を持っている。非圧縮系の球状粒子を充填した充填型反応器の空隙率は約 45%と報告されており[18]、マイクロハニカム状に成型することにより、空隙率を 40%程度も増加できた。高い空隙率は流体抵抗を大幅に低減することができるため、Nafion-SMH は従来の粒子充填層反応器に比べて、反応物や

生成物の流体が通過した際に生じる流体抵抗を大幅に低減できると期待される。そこで、Nafion-SMH により生じた圧力損失を粒子充填層反応器により生じた圧力損失と比較し、マイクロハニカム状に成型することによる流体抵抗に与える影響の検討を試みた。ここで、粒子充填層反応器の圧力損失を以下の Kozeny-Carman の式 (4-3) より算出した[19,20]。

$$\Delta P = K \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu L u}{d_p^2} \quad (4-3)$$

ここで K は Kozeny 定数、 ε は粒子充填層反応器の空隙率、 L は充填高さ、 d_p は粒子の直径である。本章では、空隙率として一般的な球状粒子の充填層の空隙率である 0.45 を用い[18]、Kozeny 定数は空隙率や粒子の形状により変化するが、球状粒子を一般的な空隙率で充填した場合の 180 を用いた[19]。

本研究では、Nafion-SMH のマイクロハニカムの壁の厚みが約 $2 \mu\text{m}$ であることから、シリカ母体内の拡散距離を等しくするため、計算に用いた反応器に充填する粒子の直径を $2 \mu\text{m}$ とした。反応器に Nafion-SMH と同重量になるように粒子を充填した場合、粒子充填反応器の充填高さは Nafion-SMH よりも 73% 小さくなった。しかし、計算の結果、粒子充填反応器に水を通過させた際に生じる圧力損失は Nafion-SMH に水が通過した際に生じる圧力損失に比べて約 700 倍も大きくなった。この結果から、Nafion-SMH により生じる流体抵抗は、ハニカムの壁と同じ径の粒子を充填した従来の充填型反応器よりも大幅に低減可能であることが示唆された。

Nafion-SMH が従来の粒子充填層反応器に比べて流体抵抗が大幅に小さいのは高い空隙率による、壁の厚み（粒子径に相当）に対するチャンネルサイズの大きさであると考えられる。粒子充填層反応器内のチャンネルは充填された粒子間の空隙であり、この空間の相当直径 D_h は以下の式(4-4)で計算できる[21]。

$$D_h = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_p \quad (4-4)$$

これから、Nafion-SMH の壁の厚みと同じ $2 \mu\text{m}$ の径を持つ粒子を充填したときの充填層のチャンネルの相当直径は約 $1.1 \mu\text{m}$ となり、この値は Nafion-SMH の場合の約 25 分の 1 である。式(4-3)より層流における流体抵抗はチャンネルサイズの 2 乗に反比例することから、圧力損失は 700 分の 1 になったと考えられる。

一般的に工業反応では、小さな粒子をらせん状やリング状に成形することにより、流体に対する抵抗を最小化することが試みられている。しかし、これらの形状は粒子内の反応物や生成物の拡散抵抗を大きくするという欠点をもつ。これから、Nafion-SMH は流体抵抗と拡散距離の両方の観点から優れた材料であるといえる。

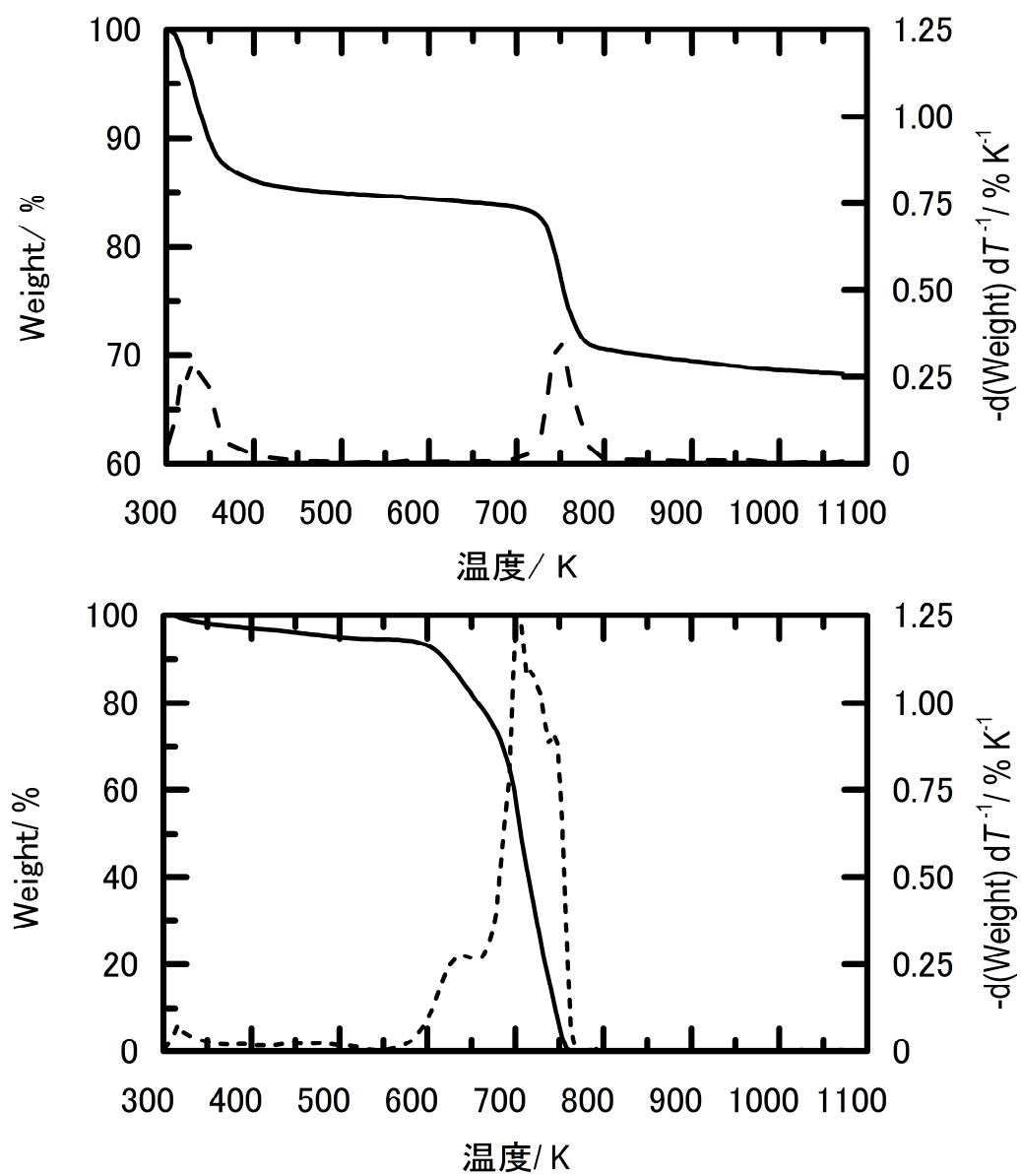


図 4-4 Nafion-SMH-1（上）および Nafion NR50（下）の
TG 曲線および DTG 曲線，昇温速度：5 K min⁻¹

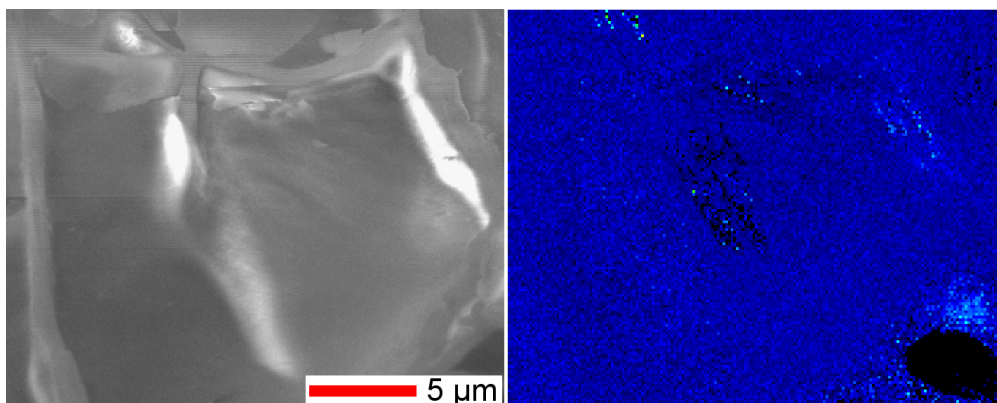


図 4-5 AES により観察した Nafion-SMH-1 の垂直断面像
(左) 二次電子像, (右) オーグメント電子像 (フッ素元素)

4.3.2. マイクロハニカム状シリカへの Nafion 樹脂の固定化の検討

TGA の結果から, Nafion-SMH-1 は 300-523 K で約 15.2%, 523-823 K で約 14.6% の重量減少が確認できた (図 4-4)。シリカを熱処理した場合, 約 463K までは吸着水の脱離, それ以降はシラノール基の脱水縮合反応により生成した水の脱離による重量減少が起きる[22]。これから, Nafion-SMH-1 の 300-523 K での重量減少は, 主に吸着水やシラノール基の脱水縮合反応により生成した水の脱離に由来するものであると考えられる。また, Nafion NR50 の熱分解温度が 523-823 K にあることから (図 4-4), 523-823 K での重量減少は Nafion 樹脂が熱分解およびシリカのシラノール基の脱水縮合反応によるものであると考えられる。以上より, Nafion-SMH の Nafion 樹脂の熱重量減少量は, 523-823 K の範囲の Nafion-SMH の重量減少量から SMH の重量減少量 (シラノール基の脱水縮合による重量減少量) を差し引くことにより算出した。その結果, Nafion-SMH-1 中に含まれる Nafion 樹脂は約 14.3%であった。原料調製時に試料の全重量に対して 13%に相当する Nafion 樹脂を導入したことから, 導入した Nafion 樹脂が効率よく SMH 中に固定化されていることが示唆された。また, 固定化された Nafion 樹脂の酸量を $1.0 \text{ mmol (g-Nafion resin)}^{-1}$ とすると, Nafion-SMH-1 の酸量は $0.143 \text{ mmol g}^{-1}$ となった。

Nafion 樹脂の分散状態を確認するため, AES を用いて得られた Nafion-SMH を軸方向に切断した断面の二次電子像およびフッ素元素のマッピング分析を行った結果を図 4-5 に示す。図より, Nafion-SMH 壁内に満遍なく Nafion 樹脂の母体であるフルオロカーボン由来のフッ素が存在していることが示唆された (フッ素元素が全く存在しない領域の点分析を行った結果, シリカに由来する珪素のピークが観察されなかったこと

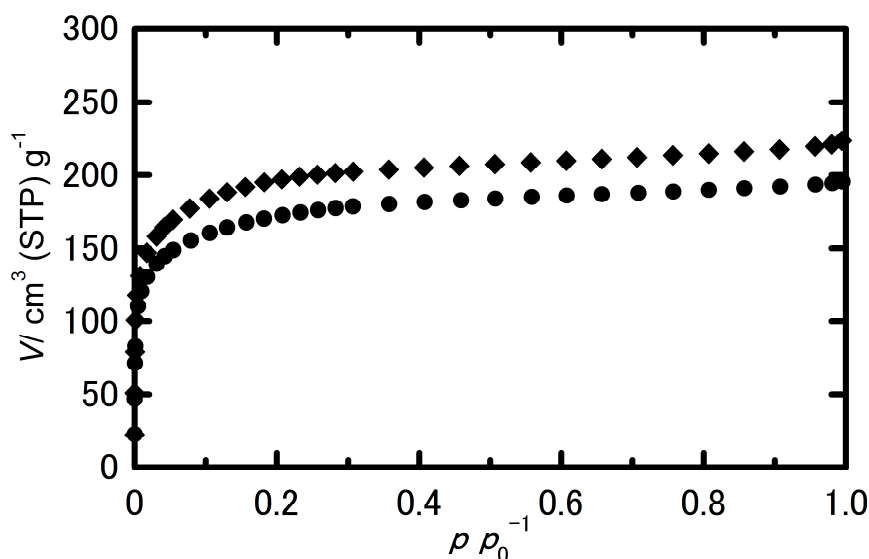


図 4-6 Nafion-SMH-1 (●) および SMH (◆) の窒素吸着等温線

から、カーボンペーストの部分であると考えられる)。これから、固定化した Nafion 樹脂がハニカム壁上に均一に固定化されていることが示唆された。

Nafion-SMH-1 および SMH の吸着実験により得られた結果をまとめたものを図 4-6 および表 4-1 に示す。どちらの試料も吸着等温線は I 型であった (図 4-6)。また Nafion-SMH-1 および SMH のミクロ孔容積はそれぞれ 0.32 , $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であり、細孔容積の約 95% がミクロ孔によるものであった (表 4-1)。以上から Nafion-SMH-1 は SMH と同様にミクロ孔の発達した材料であった。

4.3.3. 酢酸とエタノールのエステル化反応を用いた触媒活性評価

プロトン化した Nafion-SMH-1 の触媒活性を他の触媒と比較するため、 333 K にて回分式による酢酸とエタノールのエステル化反応を行った。得られた結果を図 4-7 および表 4-2 に示す。ここで、Nafion 樹脂を固定化していない SMH は転化率に影響を値ないことを予め確認している。図より、Nafion-SMH と Nafion NR50 の見かけの触媒活性が同程度であることがわかった。続いて試料の見かけの活性化エネルギーを測定するため、 323 から 343 K における初速度のアレニウスプロットを行ったものを図 4-8 に示す。これから、Nafion-SMH の見かけの活性化エネルギーは約 56.0 kJ mol^{-1} であり、Nafion NR50 の見かけの活性化エネルギー (61.2 kJ mol^{-1}) と同程度であった。これから Nafion-SMH 内に固定化した Nafion 樹脂はバルクの Nafion 樹脂と同様に酸点として

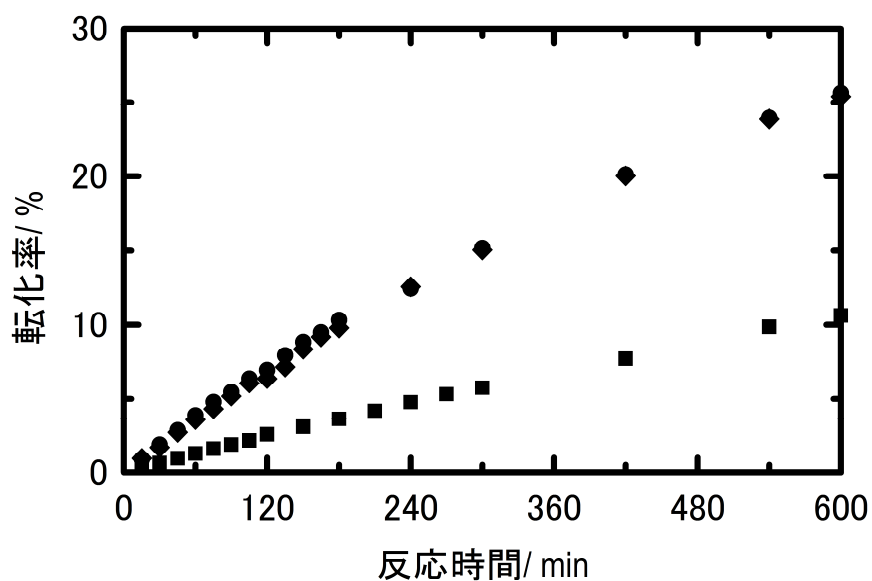


図 4-7 Nafion-SMH-1 (●), Nafion NR50 (◆) を触媒として用いた
回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。
比較として触媒無添加の場合も行った (■)。

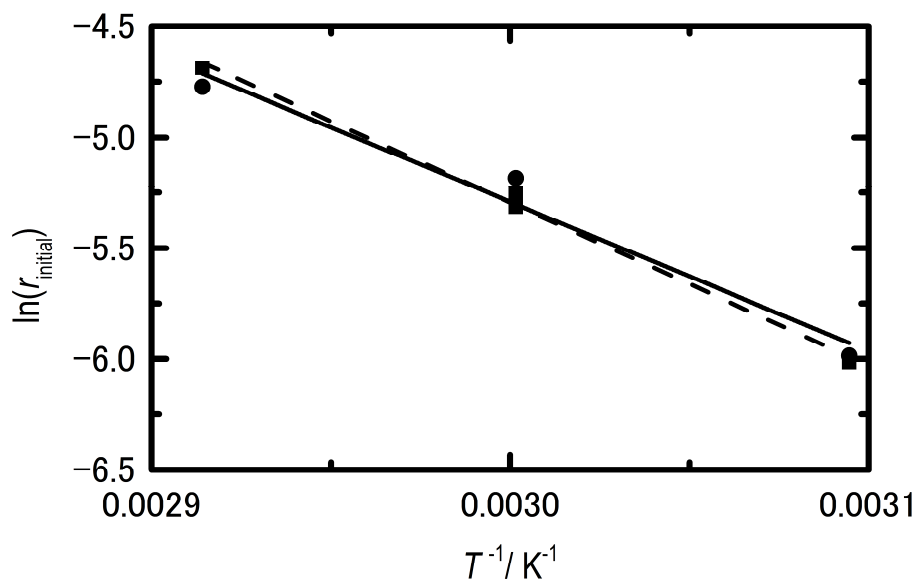


図 4-8 Nafion-SMH-1 (●), Nafion NR50 (◆) を触媒として用いた
回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応の
アレニウスプロット (323-343 K)。

Nafion-SMH-1 : 直線, Nafion NR50 : 点線

表 4-2 回分式での酢酸とエステル化反応 (333 K) の結果

試料	酸量 /mmol g ⁻¹	初期活性 ^a /mol-ester (H ⁺) ⁻¹ s ⁻¹	活性化エネルギー /kJ mol ⁻¹
Nafion-SMH-1	0.143 ^b	10.8×10^{-2}	56.0
Nafion NR50	0.9	10.0×10^{-2}	61.2
触媒無添加	-	$3.3 \times 10^{-2,c}$	64.0

^a 転化率 5%までで計算^b 熱重量分析により測定^c 酸量をエタノールの 0.01 mol%と仮定して算出

寄与していることが示唆された。また活性化エネルギーが 25 kJ mol^{-1} 以上であれば拡散律速ではないといわれており [23], Nafion-SMH は本条件で行ったエステル化反応において拡散の影響を受けないことが示唆された。

固定化された Nafion 樹脂がすべて反応に寄与しているかを確認するため、ピリジンを用いて酸点を部分的に被毒した Nafion-SMH を用いて反応を行った。ピリジン導入量と Nafion-SMH の見かけの触媒活性を比較した結果を図 4-9 に示す。図より、ピリジン導入量の増加に伴い、触媒活性が直線的に減少することがわかった。また、Nafion-SMH の酸量に相当する量のピリジンを加えた際に、はじめて Nafion-SMH の見かけの触媒活性が触媒無添加の場合と同程度となった。これから、当エステル化反応において導入した Nafion 樹脂の酸点がすべて触媒サイトとして寄与していることが示唆された。

続いて、一般的に工業反応において大量の生成物を必要とするプロセスに用いられる流通系の反応において Nafion-SMH に LHSV を 0.7 h^{-1} で反応流体を通過させることにより触媒活性を評価した。得られた結果を図 4-10 に示す。図より、Nafion-SMH は触媒無添加の場合に比べて約 8.4 倍高い転化率を示すことがわかった。また、12 h の流通系の反応において初期の活性を維持した。以上の結果から、Nafion-SMH 中に固定化された Nafion 樹脂は、流通系においても固体酸として機能し、反応中に Nafion 樹脂が脱離しないことおよび失活しないことが示唆された。

流通系のエステル化反応における Nafion-SMH の見かけの活性化エネルギーを測定するため、323 から 343 K における反応速度のアレニウスプロットを測定したものを図 4-11 示す。これから、流通系における Nafion-SMH の見かけの活性化エネルギーは約 59.0 kJ mol^{-1} であり、回分式の反応での Nafion-SMH および Nafion NR50 の場合と同

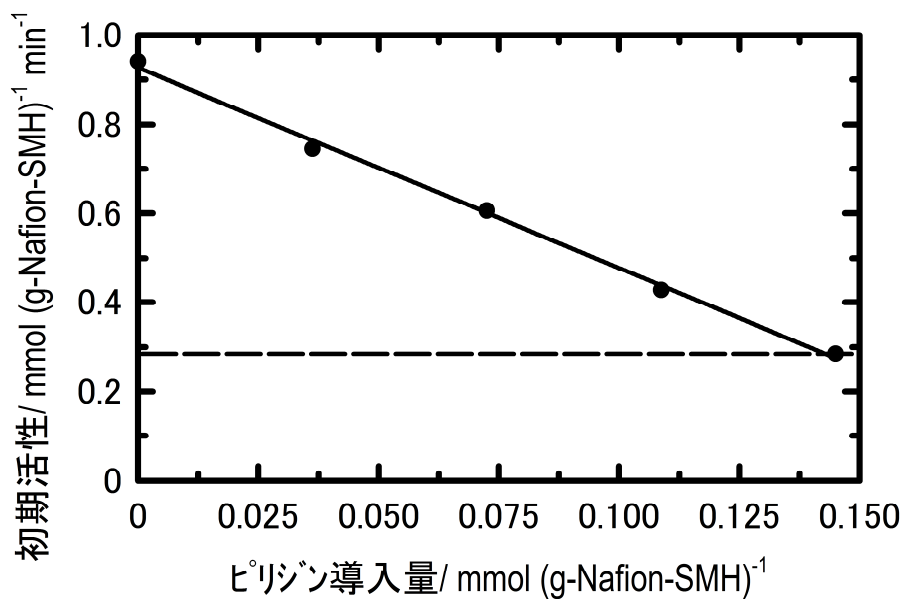


図 4-9 ピリジン被毒を行った Nafion-SMH-1 (●) を触媒として用いた
回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。

ピリジン導入割合 = Nafion-SMH の酸量に対する導入したピリジンのモル比

触媒無添加の初期活性：点線

(Nafion-SMH と同重量の触媒を加えたと仮定して算出)

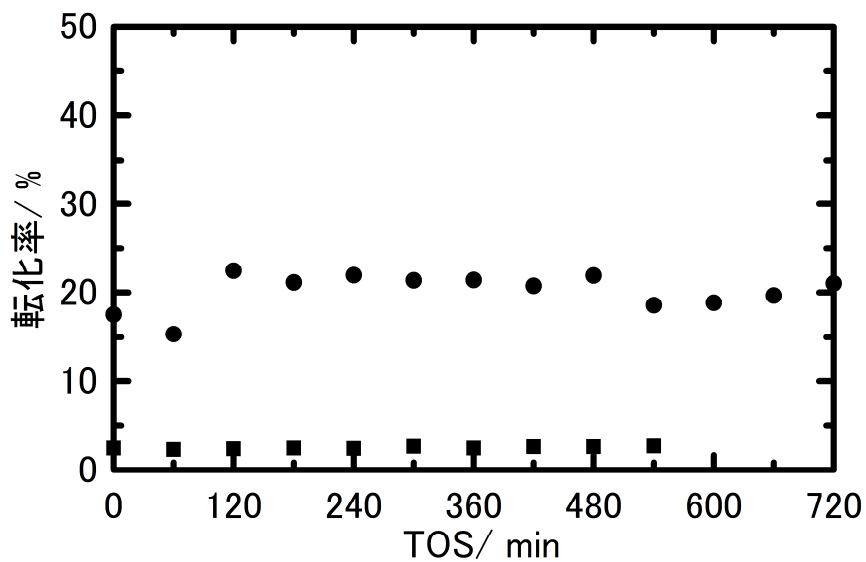


図 4-10 Nafion-SMH-1 (●) を触媒として用いた
流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K), LHSV = 0.7 h⁻¹
比較として触媒無添加の場合も行った (■)

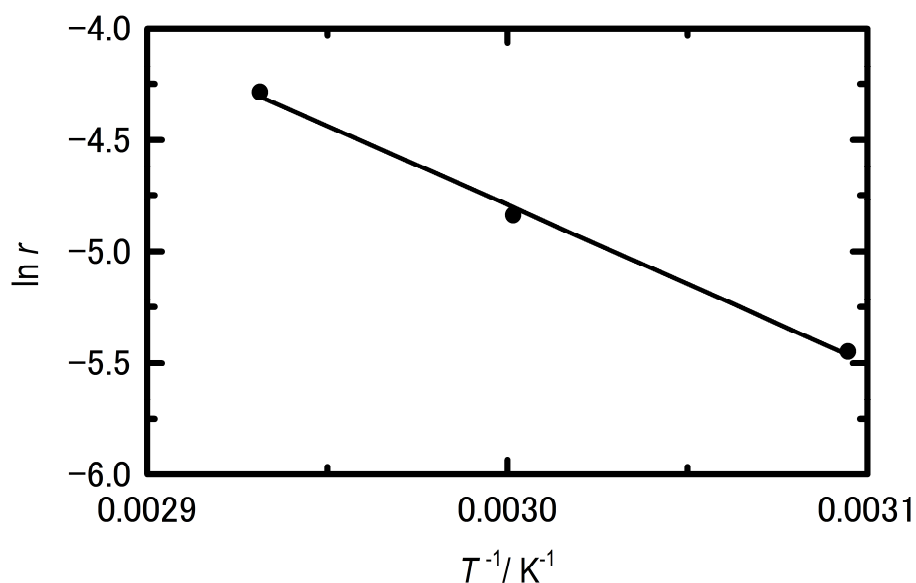


図 4-11 Nafion-SMH-1 (●) を触媒として用いた
流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応の
アレニウスプロット (323-341 K)。LHSV = 3.9 h⁻¹

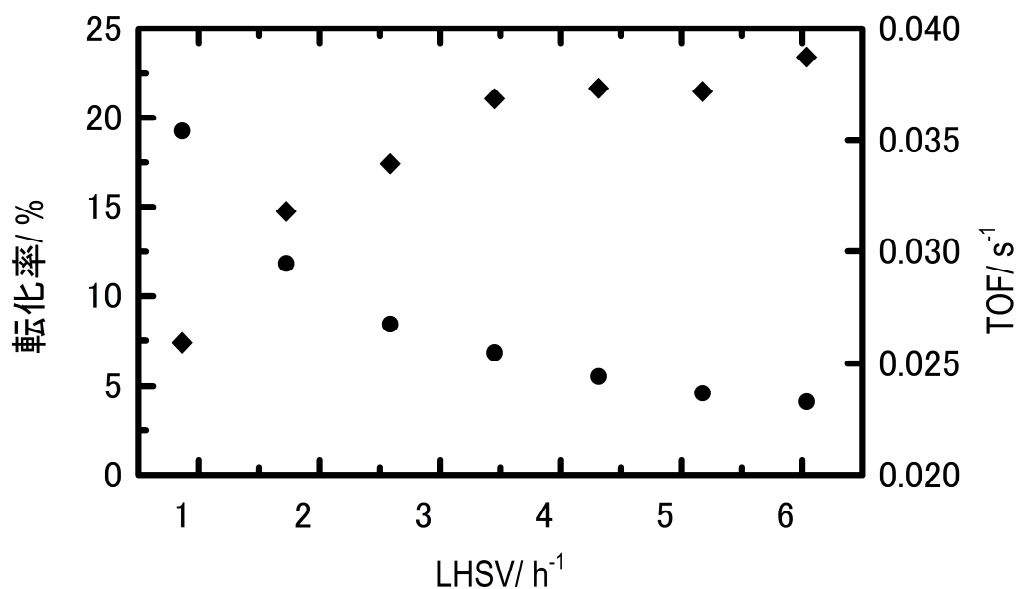


図 4-12 Nafion-SMH-1 を触媒として用いて流速を変化させた
流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。
転化率 (●), TOF (◆)

程度であった。これから、Nafion-SMH は流通系の反応においても拡散の影響を受けないことが示唆された。また代表的な Nafion 樹脂シリカコンポジット材料である Nafion SAC-13 を触媒に用いたエタノールと酢酸のエステル化反応で報告されている活性化エネルギー (58 kJ mol^{-1}) と同程度であったことから[24], 作製した Nafion-SMH は Nafion SAC-13 内の Nafion 樹脂と同様に酸触媒として機能していることが示唆された。

続いて LHSV が見かけの触媒活性に与える影響を検討するため、LHSV を 0.8 から 6.1 まで変化させて反応を行った。得られた結果をまとめたものを図 4-12 に示す。図より、転化率が 7%以下においてターンオーバー頻度 (TOF) が約 $3.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で一定になったことから (図 4-12), 当反応では外部拡散がないことが示唆された。また、流通系における Nafion-SMH の TOF は 393 K における気相系のエステル化反応を Nafion SAC-13 を用いて算出された TOF ($3.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) と同程度であり[24], Nafion-SMH 中の Nafion 樹脂は Nafion SAC-13 と同様に固体酸として利用可能であることが示唆された。以上の結果から、Nafion-SMH は流通系の反応の触媒として利用可能であることが示唆された。

4.3.4. エージングによる細孔構造制御

触媒設計や固体触媒の分野において、触媒内での反応基質の移動 (拡散) や選択性に影響を与えることから、細孔構造の評価および制御は重要な領域となっている[25]。ここで、4.3.2. の検討から Nafion-SMH はミクロ孔が発達した材料であったが、一般的にメソ孔やマクロ孔内での反応物の拡散に比べてミクロ孔内での拡散は遅い。このため、材料内に存在する Nafion 樹脂を有効利用するためには Nafion-SMH の細孔構造制御が必要不可欠であると考えられる。ここで、Nafion-SMH の前駆体であるシリカゲルはエージングと呼ばれる操作を行うことにより、その細孔構造を制御することができる[26,27]。ここで従来の検討により、SMH はアンモニア水溶液中でのエージングを行うことにより、細孔構造を制御可能であることを見出している[28]。また、Nafion-SMH は酸触媒として用いる前に 25%硝酸を用いてプロトン化を行っているが、凍結乾燥前での硝酸水溶液中でのエージングによりメソ孔を導入できれば、Nafion-SMH のプロトン化とメソ孔導入を同時に達成でき、材料製造プロセスを減らすことができると考えられる。以上より、アンモニア水溶液および 25%硝酸水溶液を用いてエージングを試みた。

まず、アンモニア水溶液中でエージングを行った Nafion-SMH の吸着実験を行った。得られた窒素吸着等温線および得られた窒素吸着等温線に D-H 法を適用した結果を

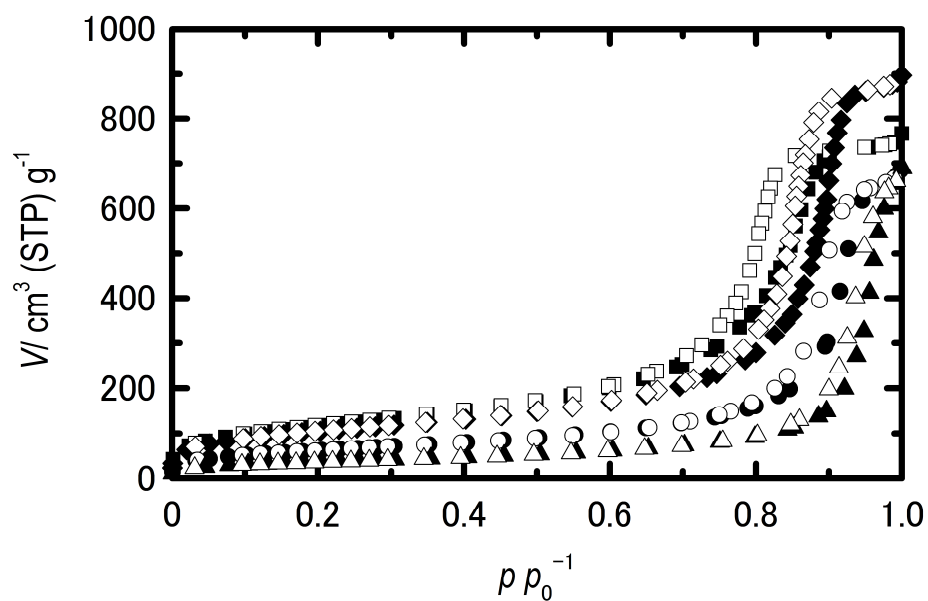


図 4-13 アンモニア中でエージングを行った Nafion-SMH の窒素吸脱着等温線；Nafion-SMH-2 (■, □), Nafion-SMH-3 (◆, ◇), Nafion-SMH-4 (●, ○), Nafion-SMH-5 (▲, △)。
塗りつぶし：吸着等温線，白抜き：脱着等温線

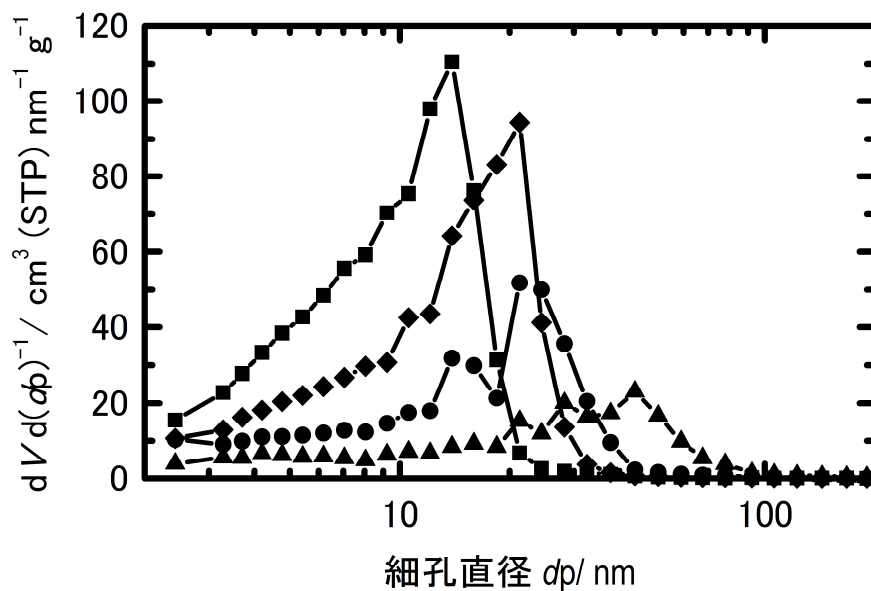


図 4-14 アンモニア中でエージングを行った Nafion-SMH の DH プロット；Nafion-SMH-2 (■), Nafion-SMH-3 (◆), Nafion-SMH-4 (●), Nafion-SMH-5 (▲)

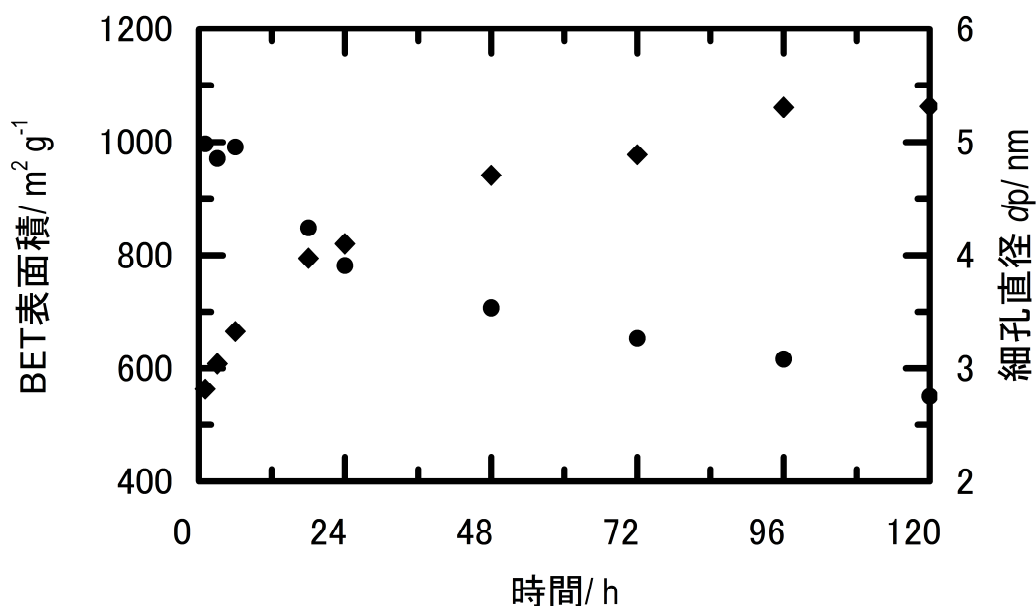


図 4-15 323 K の硝酸中でエージングを行った Nafion-SMH のエージング時間と BET 表面積 (●) および細孔直径 (◆) の関係

それぞれ図 4-13 および図 4-14 に示す。また、試料の細孔構造の結果をまとめたものを表 4-1 に示す。アンモニア水溶液によりエージングすることにより、大きな細孔容積とメソ孔を導入できることが確認できた (表 4-1)。しかし、アンモニア水溶液中でエージングを行った Nafion-SMH の Nafion 樹脂の固定化量は 4.3-11.0% であり、アンモニア水溶液中でのエージングにより Nafion 樹脂が脱離したことが示唆された。また Nafion 樹脂の脱離は、より大きなメソ孔が導入されるアンモニア濃度およびエージングの温度が高い条件ほど顕著であった。

続いて 323 K の硝酸水溶液中で 1-120 h エージングを行った Nafion-SMH の窒素吸着等温線を解析した結果をまとめたものを図 4-15 に示す。323 K の硝酸水溶液中でエージングを行った Nafion-SMH は、エージング 1 h において表面積および細孔容積がそれぞれ約 1.6 倍、2.3 倍増加した。また、エージングの進行に従い表面積は減少するものの、細孔容積および細孔径が増加した (表 4-1, 図 4-15)。また、導入された平均細孔径のサイズは 2.8 から 5.3 nm であった。加えて、約 5 nm のメソ孔が導入された後もエージングを行っていない Nafion-SMH に匹敵する表面積を示した。

続いて、硝酸水溶液をエージング溶液に用いた場合のエージング温度が Nafion-SMH の細孔構造に与える影響の検討を行った。得られた Nafion-SMH の窒素吸着等温線および得られた窒素吸着等温線に D-H 法を適用して得られた細孔径分布測定の結果を

それぞれ図 4-16 および図 4-17 に示す。SMH をアンモニア水溶液中でエージングを行った場合と同様に[28]、濃度およびエージング温度を変えることにより様々な細孔径の試料が得られることが示唆された。ここで、323 K で 24 h 硝酸水溶液中でエージングを行った場合には Nafion 樹脂量の顕著な減少は確認されなかったが、5 nm 以上のメソ孔が導入された場合には約 1~9%の Nafion 樹脂の脱離が確認された（表 4-1）。

これまでのアンモニアおよび硝酸中で Nafion-SMH のエージングを行った結果、導入された細孔の平均径が 5 nm 以上の場合には、Nafion 樹脂の微粒子の顕著な脱離が起こることがわかった。これは、シリカに導入される Nafion 樹脂のサイズは 5-30 nm と報告されており[5]、5 nm 以上のメソ孔の導入では Nafion 樹脂の脱離を抑制できないためであると考えられる。つまり、凍結乾燥前にエージングを行う方法では、温和な条件で硝酸中でエージングを行うことにより Nafion 樹脂の脱離を抑制しつつメソ孔を導入可能だが、導入可能なメソ孔は約 5 nm までであり、それ以上のメソ孔の導入は困難であることが示唆された。

Nafion 樹脂の脱離を抑制しつつ大きなメソ孔を導入する方法として、試料が安定する乾燥操作を行った後の Nafion-SMH をアンモニア水溶液中でエージングする方法が考えられる。これは、シリカゲル表面に存在するシラノール基は、乾燥時に近くに存在するシラノール基と反応してシロキサン結合を形成してシリカゲルの骨格が強固になり[29]、形成されたネットワークによりシリカ系内に Nafion 樹脂を閉じ込めることができると考えられるからである。以上より、乾燥後にエージングを行うことにより、Nafion 樹脂が脱離を抑制して細孔構造を制御することを試みた。

乾燥後にアンモニア水溶液中でエージングを行った Nafion-SMH の窒素吸着等温線および得られた窒素吸着等温線に D-H 法を適用した結果をそれぞれ図 4-16、図 4-17 に示す。図より、乾燥後にエージングを行った場合もメソ孔を導入できることがわかった。ここで、凍結乾燥前にアンモニア水溶液中でエージングを行った場合と比較して、凍結乾燥後にエージングを行った Nafion-SMH の細孔容積の増加量が少なく、得られる細孔径も減少した（表 4-1）。これは、乾燥時にシリカゲルの骨格が強固になったため、シリカ微粒子の移動の自由度が減少したためであると考えられる。ここで、9 nm のメソ孔が導入できた Nafion-SMH-19 の Nafion 固定化量が約 14%であることから、期待通り Nafion 樹脂の脱離が抑制されることが確認された。以上の結果から、期待通り乾燥後にアンモニア溶液中でエージングすることにより Nafion 樹脂の脱離を抑制して、乾燥前の硝酸エージングでは導入が困難な大きなメソ孔を導入できた。

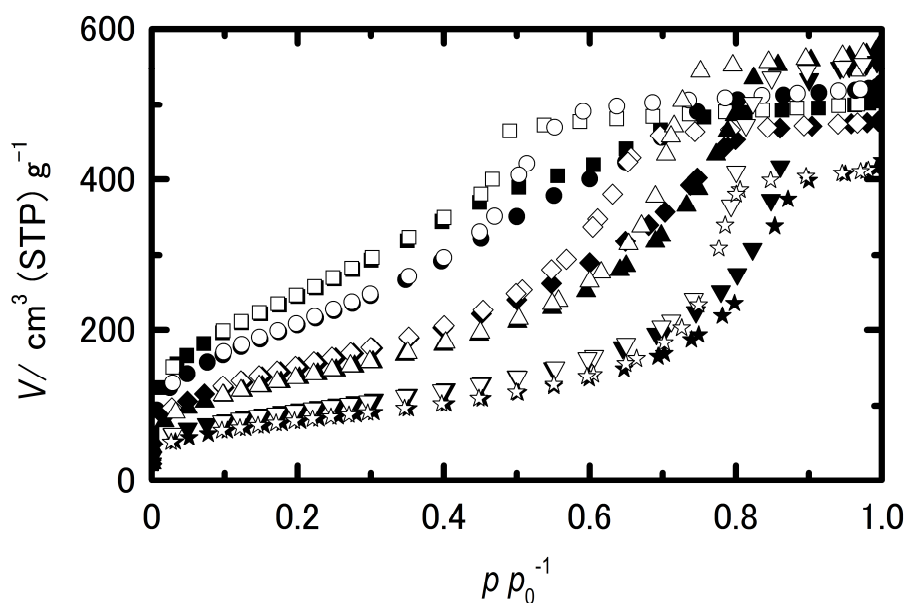


図 4-16 硝酸・アンモニア中でエージングを行った Nafion-SMH の窒素吸脱着等温線； Nafion-SMH-10 (■, □), Nafion-SMH-11 (●, ○), Nafion-SMH-12 (▲, △), Nafion-SMH-16 (◆, ◇) Nafion-SMH-17 (▼, ▽), Nafion-SMH-18 (★, ☆)
塗りつぶし：吸着等温線，白抜き：脱着等温線

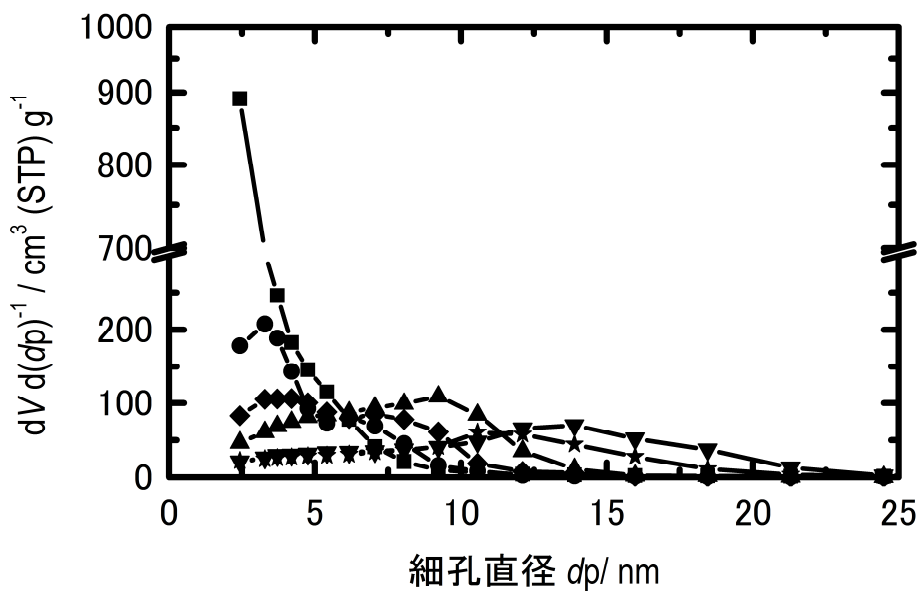


図 4-17 硝酸・アンモニア中でエージングを行った Nafion-SMH の DPV プロット； Nafion-SMH-10 (■), Nafion-SMH-11 (●), Nafion-SMH-12 (▲), Nafion-SMH-16 (◆), Nafion-SMH-17 (▼), Nafion-SMH-18 (★)

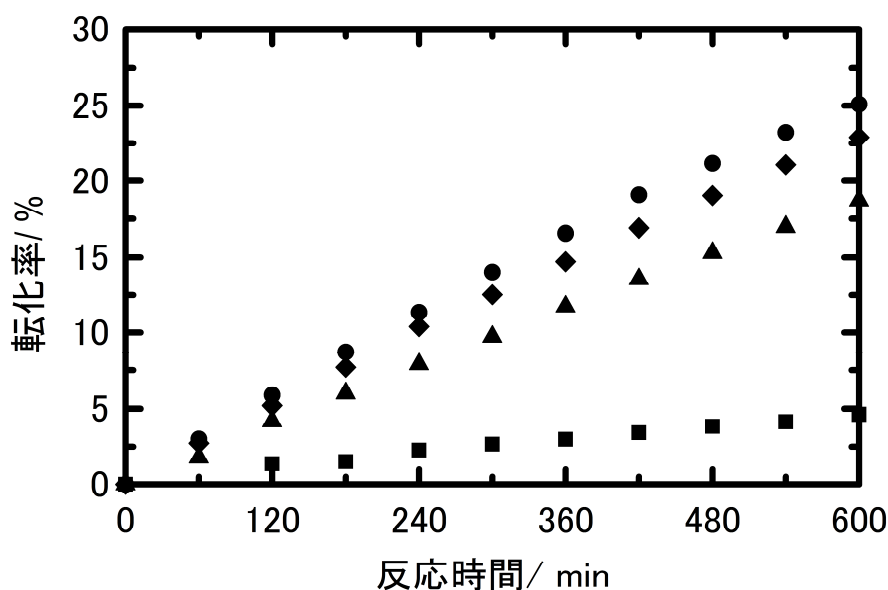


図 4-18 Nafion-SMH-1 (▲), Nafion-SMH-11 (◆), Nafion-SMH-18 (●) を触媒として用いた回分式におけるドデカン酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。比較として触媒無添加の場合も行った (■)

4.3.5. ドデカン酸とエタノールのエステル化反応を用いた触媒活性評価

4.3.4.節の検討から、Nafion 樹脂を脱離しない条件で反応物の拡散に有利なメソ孔を導入できることがわかった。そこで、このようにして得られた Nafion-SMH の見かけの触媒活性への影響の評価を試みた。ここで、4.3.3.での検討から、酢酸とエタノールのエステル化反応において、Nafion-SMH 内のすべての Nafion 樹脂が酸触媒として機能しており (図 4-9)、細孔内の拡散が律速となっていないことが示唆された (図 4-8)。これから、酢酸を用いたエステル化反応ではエージングを行なっていない場合でも、Nafion 樹脂を効率よく利用できていると考えられる (323 K の硝酸中で 18 h エージングを行った Nafion-SMH を触媒に用いたときのエタノール転化率は、エージングを行っていない場合と同程度だった)。ここで、高分子鎖のカルボン酸とアルコールにより得られるエステルはバイオディーゼルの原料として利用できる[11]。そこで本節では、モデル反応として分子サイズが大きい反応基質であるドデカン酸を用いてエタノールのエステル化反応を行った。

得られた結果をまとめたものを図 4-18 に示す。図より、エージングを行っていない Nafion-SMH と比較して、Nafion 樹脂が脱離しない条件において硝酸水溶液中でエー

ジングを行った Nafion-SMH の見かけの活性が向上することがわかった。さらに、より大きなメソ孔を導入できた乾燥後にアンモニア中でエージングを行った Nafion-SMH を用いることにより、更に見かけの活性が向上することがわかった。これから反応基質に合わせて適切なエージングを行い、メソ孔を導入することにより固定化した Nafion 樹脂を効率よく利用できることが示唆された。

4.4. 結言

本章では、氷晶テンプレート法を利用して Nafion 樹脂を混合したシリカ湿潤ゲルを一方方向に凍結することにより、マイクロハニカム状固体酸を得ることに成功した。得られたマイクロハニカム状 Nafion 樹脂固定化シリカ (Nafion-SMH) のハニカムの壁の厚みは非常に薄いため、壁内部の拡散距離が非常に小さいと考えられる。さらに、Nafion-SMH により生じる流体抵抗が粒子充填層反応器と比較して約 700 分の 1 と非常に小さいことがわかった。Nafion-SMH 内の原料作製時に導入した Nafion 樹脂の微粒子は効率的にマイクロハニカム状シリカ中に固定化され、ハニカム壁に均一に分散されていた。この Nafion 微粒子は回分式のエタノールと酢酸のエステル化反応において効率的に利用されており、流通式の反応においても長時間その活性を維持した。また、回分式・流通式の反応で拡散の影響なしに反応が進行していることが示唆された。さらに、一度乾燥を経験した Nafion-SMH をアンモニア中で処理して固定化した Nafion 微粒子の脱離なしに約 9 nm のメソ孔を導入することにより、基質の分子サイズが大きな反応においても、固定化した Nafion 樹脂をより有効に利用できた。以上より、活性種を固定化することにより作製したマイクロハニカム状固体酸は、導入した活性種を効率的に利用できる含水系の触媒としての利用が期待される。

4.5. 参考文献

- [1] M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Langmuir*. **25** (2009) 5068–5075.
- [2] G. Olah, P. Iyer, G. Prakash, *Synthesis*. (1986) 513–531.
- [3] T. Yamato, *J. Synth. Org. Chem. Japan*. **53** (1995) 487–499.
- [4] B. Török, I. Kiricsi, Á. Molnár, G.A. Olah, *J. Catal.* **193** (2000) 132–138.
- [5] M.A. Harmer, Q. Sun, A.J. Vega, W.E. Farneth, A. Heidekum, W.F. Hoelderich, *Green Chem.* **2** (2000) 7–14.

- [6] M.A. Harmer, W.E. Farneth, Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 7708–7715.
- [7] D.E. López, J.G. Goodwin Jr, D.A. Bruce, *J. Catal.* **245** (2007) 381–391.
- [8] M.A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A Gen.* **221** (2001) 45–62.
- [9] Q. Sun, M.A. Harmer, W.E. Farneth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5541–5544.
- [10] F. Martínez, G. Morales, a. Martín, R. van Grieken, *Appl. Catal. A Gen.* **347** (2008) 169–178.
- [11] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, *J. Catal.* **243** (2006) 221–228.
- [12] G.K.S. Prakash, T.E. Thomas, I. Bychinskaya, A.G. Prakash, C. Panja, H. Vaghoo, G.A. Olah, *Green Chem.* **10** (2008) 1105–1110.
- [13] R.H. Perry, D.W. Green, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook,” McGraw-Hill, 1997.
- [14] M. Thommes, M. Sharon, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C.* **116** (2012) 18816–18823.
- [15] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* **27** (1999) 297–308.
- [16] W.A. Phillip, J. Rzaev, M.A. Hillmyer, E.L. Cussler, *J. Memb. Sci.* **286** (2006) 144–152.
- [17] C. Viklund, F. Svec, J.M. Fréchet, K. Irgum, *Chem. Mater.* **8** (1996) 744–750.
- [18] R.G. Holdich, “Fundamentals of Particle Technology,” Midland Information Technology and Publishing, UK, 2002.
- [19] N. Vervoort, P. Gzil, G. V Baron, G. Desmet, *Anal. Chem.* **75** (2003) 843–850.
- [20] F.C. Leinweber, D. Lubda, K. Cabrera, U. Tallarek, *Anal. Chem.* **74** (2002) 2470–2477.
- [21] J. Freiding, F.-C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Appl. Catal. A Gen.* **328** (2007) 210–218.
- [22] L.T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **173** (2000) 1–38.
- [23] A. Patel, V. Brahmakhat, *Fuel Process. Technol.* **113** (2013) 141–149.
- [24] K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, *Catal. Letters.* **114** (2007) 122–128.
- [25] S. Storck, H. Bretinger, W. Maier, *Appl. Catal. A Gen.* **174** (1998) 137–146.
- [26] K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **17** (2000) 191–210.
- [27] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, R.A. Assink, *J. Non. Cryst. Solids.* **142** (1992) 197–207.
- [28] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.* **17** (2005) 683–689.
- [29] T. Mizuno, H. Nagata, S. Manabe, *J. Non. Cryst. Solids.* **100** (1988) 236–240.

第5章

マイクロハニカム状ヘテロポリ酸固定化シリカの開発

5.1. 緒言

Keggin 型のヘテロポリ酸は硫酸に匹敵する酸強度をもつことから、多くの反応で酸触媒として有用であることが報告されている[1-4]。しかし、一般的にヘテロポリ酸は酸素を含む極性溶媒（水、アルコール、エーテル、ケトンなど）に容易に溶解してしまうため[3,5]、極性溶媒を含む液相系の反応では反応後に反応系から容易に分離することが困難となってしまう。この問題を解決するために、ゾル-ゲル法で作製したシリカゲルや活性炭、アルミナなどにヘテロポリ酸を固定化する検討が行われている[2,4-8]。特にシリカに固定化した HPA は他の担体に固定化した場合に比べて酸強度が高く[2,8]、有用な固体酸であると考えられている。

本章では、極性溶媒中に溶解するヘテロポリ酸である 12 モリブド（VI）りん酸（PMo12, 図 5-1）をゾル-ゲル法により作製したシリカゲル内に導入し、氷晶テンプレート法を適用することにより、マイクロハニカム状固体酸の開発を試みた。また、含水系反応への利用のため、エタノールの流通実験および生成物として水が生成する酢酸とエタノールのエステル化反応を用いて SMH に包含した PMo12 の極性溶媒への耐久性を検討した。

5.2. 実験

5.2.1. 試薬

マイクロハニカム状ヘテロポリ酸固定化シリカ（HPA-SMH）およびマイクロハニカ

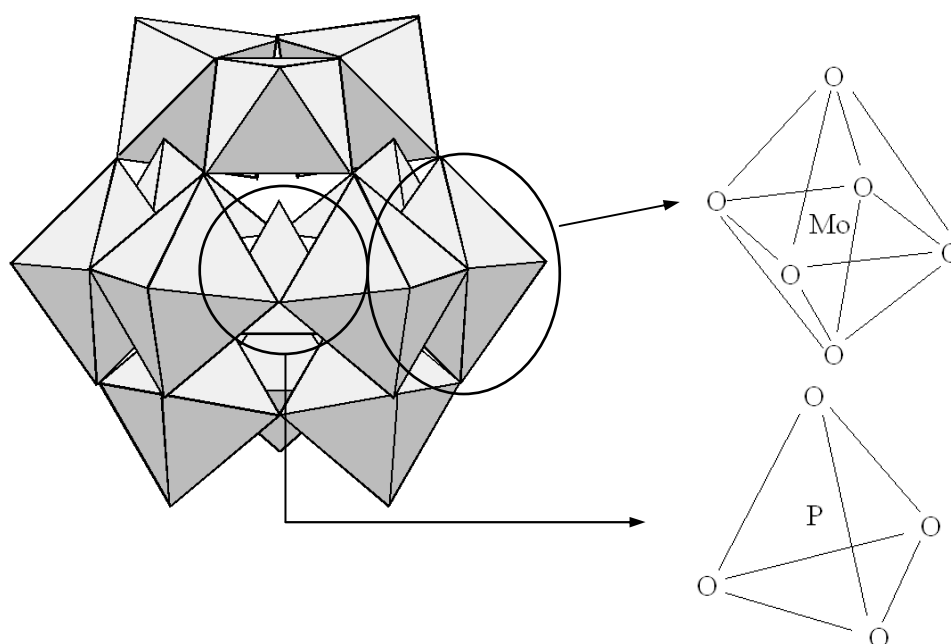


図 5-1 Keggin 型 12 モリブド (VI) リン酸の構造

ム状シリカ (SMH) の作製のために使用した試薬であるけい酸ナトリウム溶液 (54%), 12 モリブド (VI) リン酸 n 水和物 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Mo として 63%), 極性溶媒への耐久性評価に用いたエタノール (99.9%), 反応実験用に用いた酢酸 (99.9%) はすべて和光純薬株式会社から購入し, 部分中和に用いた炭酸セシウム (99.9%) は Alfa Aesar より購入した。また HPA-SMH および SMH を作製するために利用したイオン交換樹脂 (Amberlite[®] IR120B H AG) はオルガノ株式会社から購入した。

5.2.2. 試料作製方法

けい酸ナトリウム溶液を SiO_2 濃度が 1.6 mol L^{-1} となるようにイオン交換水を用いて希釈した。次に, 希釈した溶液へ湿潤状態のイオン交換樹脂 (水分量約 44~48%) を加えて, 溶液の pH を約 2.8 に調整した。得られたゾル中の SiO_2 濃度は約 1.0 mol L^{-1} であった。得られたゾルからイオン交換樹脂を除去し, ゾルをポリプロピレン (PP) チューブ (内径: 13 mm, 高さ: 125 mm) へと注いだ。その後, PP チューブ内に (VI) ヘテロポリ酸 (HPA) として 12 モリブドリン酸 n 水和物 (PMo12) が $x \text{ g-HPA (g-SiO}_2\text{)}^{-1}$

になるように加え ($x = 0.3-1.1$), PP チューブの蓋をした。その PP チューブ内のゲルの流動性が無くなりゲル化するまで 303 K でエージングさせた。ゲル化後, 一方向凍結までのエージング時間により凍結後に得られるモルフォロジーが変化するため[9], 本章ではマイクロハニカム構造を得るために 303 K でゲル化に要した半分から等倍の時間そのゲルをさらにエージングさせた。その後 PP チューブを液体窒素を満たした冷媒槽 (77 K) へ定速モーターを用いて PP チューブの底から 6 cm h^{-1} の一定速度で挿入することで凍結させた。PP チューブ内のゲルが完全に凍結した後, ゲルを冷媒槽から取り出し, PP チューブの底を切断し, 底から押し出すことで PP チューブから取り出した。ゲルが凍結した状態で, 氷柱が安定成長しにくい底から 4 cm 未満の部分を除き, 残りのゲルは約 1-2 cm の長さに切断した。切断後水が常に凍結した状態で凍結乾燥を行うために, 溶媒置換後のゲルを 263 K の恒温槽で 4 時間凍結させてから, 恒温槽に入れた状態で真空状態 (約 25 Pa) にすることで凍結乾燥させた。得られた試料を今後 HPA-SMH- x と記述する。この後, 一部の HPA-SMH は固定化した内部の HPA が $\text{Cs}_y\text{H}_{3-y}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ となるように炭酸セシウム溶液で処理することにより ($y = 0.23-0.46$), 固定化した HPA の部分中和を行った。典型的には炭酸セシウムの濃度が 0.006 mol L^{-1} になるようにエタノールで希釈した溶液に HPA-SMH を投入し部分中和を行い, その後乾燥することにより試料を得た。部分中和を行った試料を今後 $\text{Cs}(y)\text{-HPA-SMH}$ と記述する。

一部の試料は PMo12 を混合せずに作製した。得られた試料を今後 SMH と記述する。

5.2.3. 評価方法

試料のモルフォロジーを確認するために走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社) で試料の断面を直接観察した。試料の平均開口径は得られた断面 SEM 像を解析することにより算出した。試料に流体を通過させた際に生じる流体抵抗は, HPLC ポンプ (PU-2080, 日本分光株式会社) を用いて流量を $0-10 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で試料に流体としてエタノールを通過させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。この実験は 293 K で行った。試料のエタノールおよび水に対する耐久性は, 試料内のマクロ孔チャンネルに水をそれぞれ 0, 2, 5 wt.% 含有したエタノールを流通させる方法によって評価した。約 2 cm の試料を熱収縮チューブに固定化したものを 298 K に保った水浴に入れ, HPLC ポンプを用いて流量 $0.056 \text{ mL min}^{-1}$ のエタノールを試料内に送液した。試料を通過したエタノール中に溶出した HPA の量は, 出口から出た液体を採取し, 311 nm における吸光度を分光光度計 (UV-2400, 株式会社島津製作所) を用いて測定することにより算出した。溶出率は溶出した PMo12 と固定化した PMo12 の量



図 5-2 得られた代表的な HPA-SMH の外観

の比から算出した。

5.2.4. 触媒活性評価方法

試料の触媒活性は、流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用して評価した。約 2 cm の試料を熱収縮チューブに固定化したものを反応器とし、333 K に保持した温浴に入れ、HPLC ポンプを用いて同流量のエタノールと酢酸を通過させることにより反応を行った。ここで、液空間速度 (liquid hourly space velocity, LHSV) は 0.6 h^{-1} で反応を行った。反応器出口から液体が出た瞬間を反応の開始とした。反応器出口から出た液体はキャピラリーカラム (HR-1, 内径: 0.25 mm, 長さ: 25 m, 信和化工株式会社) および FID 検出器を装着したガスクロマトグラフ (GC, GC-17A, 株式会社島津製作所) を用いて分析した。GC のオーブン, 注入口, 検出器の温度はそれぞれ, 308, 423, 473 K に設定した。比較として, 触媒無添加の場合の反応も行った。具体的には, 熱収縮チューブ (直径 9 mm, 長さ 20 mm) を反応器として反応を行った。

5.3. 結果と考察

5.3.1. マイクロハニカム状ヘテロポリ酸固定化シリカの構造

図 5-2 に得られた HPA-SMH の全体像を示す。得られた試料は全体が明るい黄色を

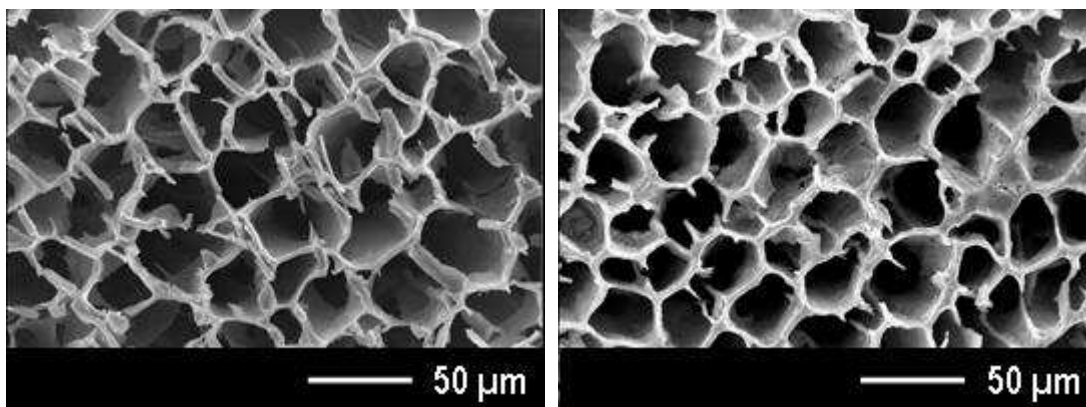


図 5-3 HPA-SMH-1.1（左）および Cs-HPA-SMH-1.1（右）の断面の SEM 像

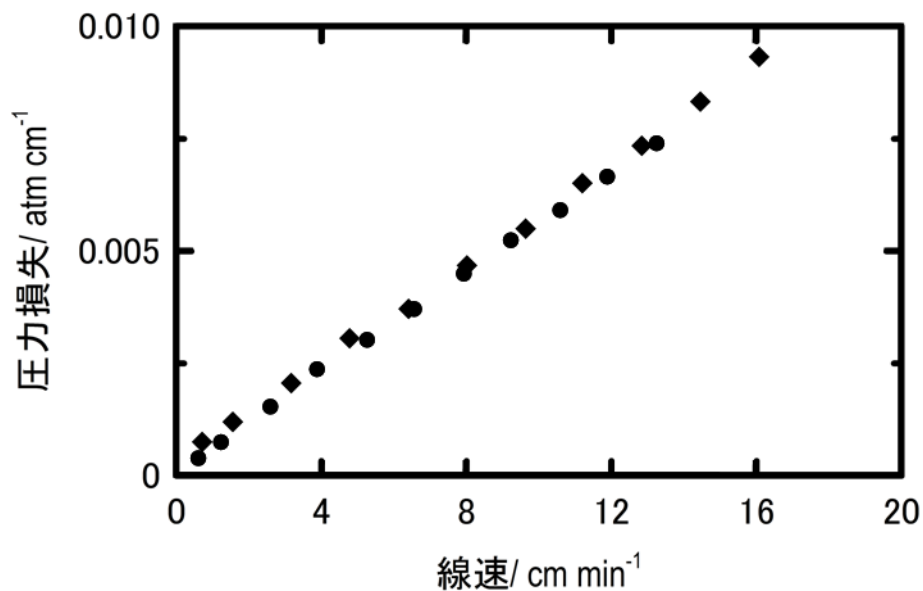


図 5-4 HPA-SMH-0.3（●）および SMH 内（◆）をエタノールが通過した際の圧力損失

帯びていた。この色は PMo12 に特徴的なものであることから、試料内に PMo12 が均一に固定化されていることが示唆された。また HPA-SMH の断面の SEM 像を図 5-3 に示す。得られた断面の SEM 像から、試料がマイクロハニカム構造を持つことが示唆された。

得られた HPA-SMH および SMH に流体としてエタノールを通過させた際の圧力損失により流体抵抗を評価した。得られた結果をまとめたものを図 5-4 に示す。また、得られた HPA-SMH および SMH の平均の開口径はそれぞれ 26.2 および 26.1 μm とほ

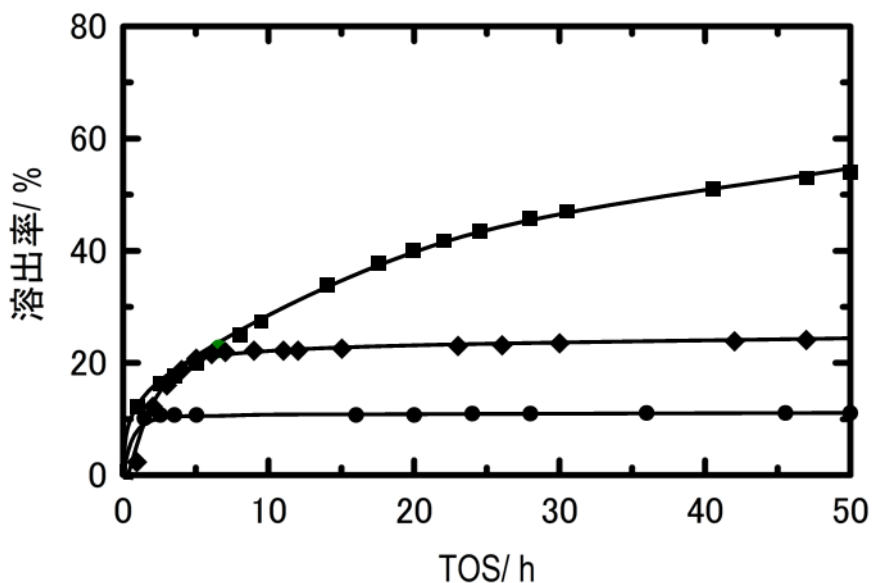


図 5-5 HPA-SMH-0.8 内の PMo12 の極性溶媒に対する耐久性評価；
エタノール (●)，1 wt.%水／エタノール (◆)，5 wt.%水／エタノ
ール (■)。流体温度 = 333 K，流速 = 0.056 mL min⁻¹

ば同程度であった。図より，線速の上昇とともに HPA-SMH および SMH 内の流体抵抗は直線的に増加することがわかった。また HPA-SMH および SMH により生じた流体抵抗がほぼ同一であったことから，PMo12 の固定化による流体抵抗の変化がないことがわかった。一般的に管内に流体が流れた際に生じる流体抵抗は壁の粗さにより変化することから，HPA の固定化はハニカム壁の粗さに影響を与えないことが示唆された。これから，固定化された HPA はハニカム壁内に固定化されていると考えられる。

5.3.2. 固定化したヘテロポリ酸の安定性

HPA-SMH 内に固定化された PMo12 のエタノールへ安定性を評価した結果を図 5-5 に示す。水を含まないエタノールを試料内に通過させた場合，流通させた初期 (1-3 h) に固定化した PMo12 の全量の約 10%が溶出し，その後 PMo12 の溶出は見られなかった。流通初期の PMo12 の溶出は，SMH 内部に効果的に固定化されていなかった PMo12 が溶出したためであると考えられる。PMo12 はエタノールなどの極性溶媒に溶出することが知られており，流通開始から 3 h 後以降は PMo12 の溶出が見られなかったことから，PMo12 を SMH 内部に固定化することにより極性溶媒中でも安定して利用可能

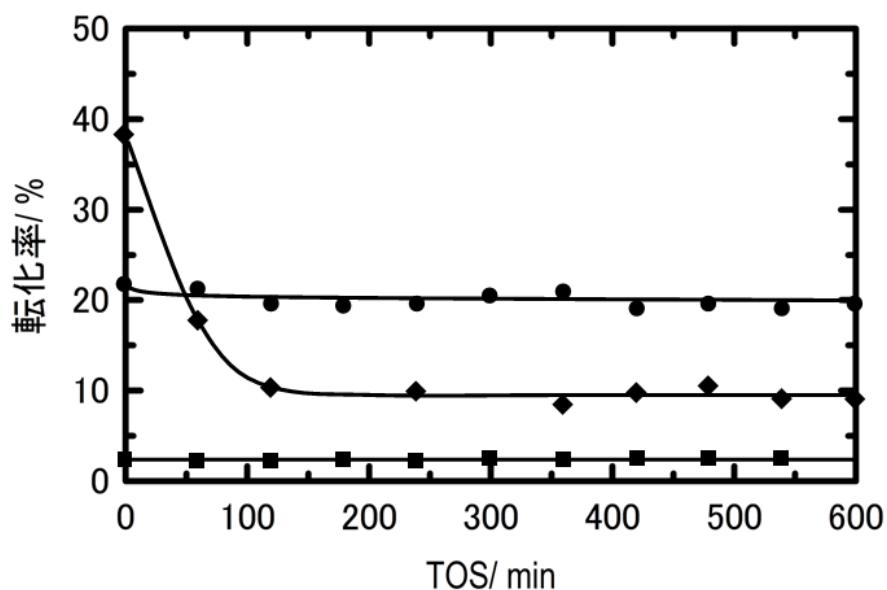


図 5-6 Cs(0.23)-HPA-SMH-0.8 (◆) および
Cs(0.46)-HPA-SMH-0.8 (●) を触媒として用いた
流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。
比較として触媒無添加の場合も行った (■)。LHSV = 0.6 h⁻¹

であることが示唆された。しかし、エタノール中に水が 2 および 5 wt.%含まれていた場合、固定化した PMo12 の全量のそれぞれ 20%または 50%以上が溶出した。これから、SMH に固定化した PMo12 は水を含む系では容易に溶出することが示唆された。

5.3.3. 触媒活性評価

5.3.2.で得られた結果から、SMH 内に固定化された PMo12 は水を含むエタノール溶液に容易に溶出することが示唆された。これから、HPA-SMH を系に水を含む反応に用いる場合、HPA-SMH は固体酸として安定的に利用することができないと考えられる。そこで、固定化した PMo12 を安定的に利用できる形に変換する必要がある。

一般的に、HPA のプロトンをセシウムにより中和したとき、水を含む溶媒中でも非常に安定であるが、酸触媒として機能しない。しかし、奥原らはプロトンを部分的にのみ中和することによっても、HPA が水に対して溶解しないことを報告している[2,3]。また、セシウムによりプロトンを部分的に中和した HPA (以下 Cs-HPA と記載) が水を含む多くの反応で安定的に酸触媒として機能することが報告されている[1,2,6]。し

かし、Cs-HPA を極性溶媒中で触媒として用いると、反応系中でコロイド状になり分離することができない[5]。分離を容易にするため得られた Cs-HPA をシリカに効率的に固定化する方法も報告されている[5]。以上より、SMH 内に固定化された PMo12 のプロトンの一部をセシウムにより部分中和できれば、反応系に水を含む場合でも安定的に利用でき、また反応系からの分離が容易な固体酸として利用できると思われる。

HPA-SMH の PMo12 をセシウムで部分中和して得られた Cs-HPA-SMH の断面の SEM 像 (図 5-3) から、部分中和後もマイクロハニカム構造を維持されることを確認した。作製した Cs-HPA-SMH を触媒に用いてエタノールと酢酸のエステル化反応を行った結果を図 5-6 に示す。SMH 内に固定化された PMo12 の 7.6% のプロトンをセシウムに部分中和した Cs(0.23)-HPA-SMH を触媒に用いた場合、反応開始から 2 時間の間にエタノールの転化率が 40% から 10% 程度まで減少し、その後転化率は安定した。反応初期の転化率の減少は 7.6% 程度の部分中和では固定化された PMo12 の安定性が十分に向上しなかったため、SMH 内の PMo12 が反応溶液中に溶解してしまったためであると考えられる。これに対し、プロトンの 15.4% をセシウムにより部分中和した Cs(0.46)-HPA-SMH を触媒に用いた場合は、反応中にエタノールの転化率の優位な差は観測されなかった。さらに、反応開始から 2 時間後のエタノール転化率を比較すると、15.4% 部分中和した Cs-HPA-SMH を用いたとき、7.7% 部分中和した場合よりも転化率が 2 倍以上高かった。以上より、15.4% を部分中和した Cs-HPA-SMH は反応系に水を含む系でも安定性を維持しつつ、かつ酸触媒として有効に利用できることが示唆された。

5.4. 結言

本章では、氷晶テンプレート法を利用して酸性を示す活性種として 12 モリブドリン酸 n 水和物 (PMo12) を混合したシリカをマイクロハニカム状に成型し、マイクロハニカム状固体酸を得ることに成功した。得られたマイクロハニカム材料内にエタノールを流通させたとき、効果的に固定化できていなかったと考えられる PMo12 の 10% は溶出するものの、その後は SMH 内に固定化された PMo12 は安定していた。しかしエタノール中に水が含有されている系では、容易に PMo12 が溶出した。そこで、PMo12 のプロトンの約 15% をセシウムにより部分的に中和することにより PMo12 の水に対する安定性の向上を試みた。その結果、反応物として水を生成する酢酸とエタノールのエステル化反応を流通式で行ったときも、エタノールの転化率が一定であった。これから、水を含む系でも安定的に固定化されており、長時間活性を維持することが示

唆された。

5.5. 参考文献

- [1] 奥原敏夫, 触媒. **45** (2003) 32–34.
- [2] 神谷裕一, 奥原敏夫, 触媒. **47** (2005) 32–37.
- [3] T. Okuhara, *Chem. Rev.* **102** (2002) 3641–3666.
- [4] J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* **208** (2002) 448–455.
- [5] Y. Izumi, *Res. Chem. Intermed.* **24** (1998) 461–471.
- [6] Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, *Microporous Mater.* **5** (1995) 255–262.
- [7] Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, *Appl. Catal. A Gen.* **181** (1999) 277–282.
- [8] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C. V Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A Gen.* **256** (2003) 125–139.
- [9] S.R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.* **63** (2003) 43–51.

第6章

マイクロハニカム状スルホ基固定化シリカの開発

6.1. 緒言

シリカの表面に存在するシラノール基に有用な官能基をもつ分子を共有結合により結合させて得られた有機-無機複合材料は、吸着材や触媒として利用されている[1,2]。シリカに官能基を導入して固体酸として用いる場合には、スルホ基に変換可能な官能基であるチオール基を持つ 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTS)が広く用いられている[2-10]。MPTS はシリカのシラノール基に共有結合により固定化された後、過酸化水素などで酸化されることによりスルホ基となる (図 6-1)。このようにして得られたスルホ基固定化シリカは固体酸触媒として用いられているだけでなく、分離材料[11]やイオン伝導体[12-14]としても用いられている。

ここで MCM-41 や SBA-15 などのメソポーラスシリカは規則的な細孔を持ち、大きな表面積を持つことから、表面にスルホ基を固定化する担体として広く用いられている。しかし、一般的にメソポーラスシリカは水熱処理により均一なメソ構造の崩壊や機械強度が低下するという問題点を持つため[7,15]、実際のプロセスへの応用には限界がある。この問題は、アモルファスシリカを用いることにより解決できる[7]。しかし、シリカの表面に存在するシラノール基の数は表面積と相関関係があるため[16]、表面積が小さいアモルファスシリカには、多くのスルホ基を固定化できない。ここで、SMH は一般的に高い表面積を持つといわれる MSM-41 や SBA-15 などのメソポーラスシリカに匹敵する表面積をもつことから、SMH は官能基を持つ活性種を多く固定化するのに適した材料であるといえる。以上より、本章では MPTS を活性種として SMH の表面に固定化し、その後酸化することによりマイクロハニカム状固体酸の開発を目指した。

また、通常シリカの表面にスルホ基等を固定化する場合、合成後に乾燥したシリカ

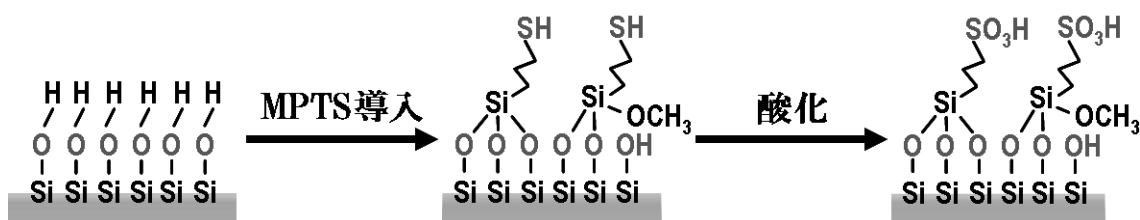


図 6-1 MPTS のシラノール基への修飾

参考文献[5]より再描画

を用いて固定化操作を行う。しかし、一般的に乾燥により表面積が大幅に減少するため[17], 乾燥により MPTS と結合するシラノール基の数が減少してしまい, 固定化可能な活性種の量は制限される。これに対し, 合成直後の SMH を乾燥させずに活性種を固定化すれば, より多くのスルホ基を固定化できると考えられる。以上より乾燥前に MPTS を導入することにより, 多くの酸量をもつマイクロハニカム状固体酸の開発も目指した。

6.2. 実験

6.2.1. 試薬

マイクロハニカム状スルホ基固定化シリカ (Pr-SMH) および SMH の作製のために試薬した試薬であるけい酸ナトリウム溶液 (54%), *tert*-ブチルアルコール (TBA, 99%), トルエン (99.5%), 過酸化水素 (30%), 反応実験用に用いたエタノール (99.9%), 酢酸 (99.9%), および触媒活性の比較として用いた Amberlyst-15 (粒子径約 0.7 mm), はすべて和光純薬株式会社から購入した。また Pr-SMH の作製のために使用した試薬である MPTS は SIGMA-ALDRICH 社より購入した。また Pr-SMH および SMH を作製するために利用したイオン交換樹脂 (Amberlite® IR120B H AG) はオルガノ株式会社から購入した。

6.2.2. 試料作製方法

けい酸ナトリウム溶液を SiO₂ 濃度が 1.9 mol L⁻¹ となるようにイオン交換水を用いて希釈した。次に, 攪拌したその溶液へイオン交換樹脂を加えて, 溶液の pH を約 2.8

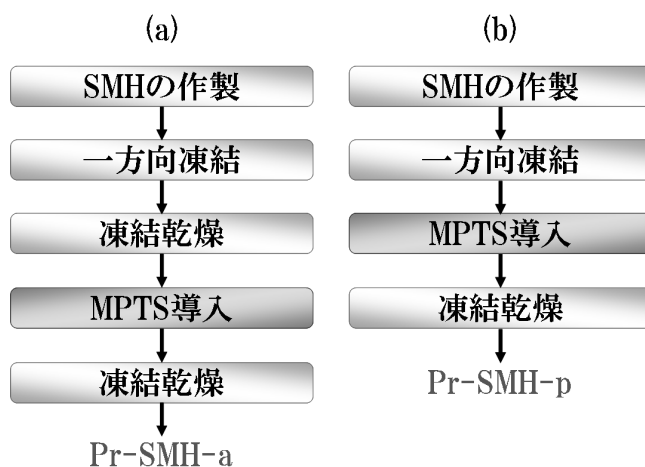


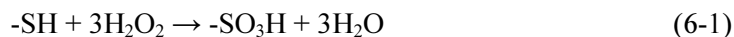
図 6-2 Pr-SMH の作製フロー図

に調整した。得られたゾルからイオン交換樹脂を除去し、ゾルをポリプロピレン (PP) チューブ (内径: 13 mm, 長さ: 125 mm) へと注ぎ、PP チューブの蓋をした。その PP チューブ内のゲルの流動性が無くなりゲル化するまで 303 K でエージングさせた。ゲルの硬さを調節するために、303 K でゲル化に要した半分から等倍の時間そのゲルをさらにエージングさせた。そのゲルを液体窒素を満たした冷媒槽 (77 K) へ定速モーターを用いて PP チューブの底から 6 cm h^{-1} の一定速度で挿入することで凍結させた (一方向凍結)。PP チューブ内のゲルが完全に凍結した後、ゲルを冷媒槽から取り出し、PP チューブの底を切断し、底から押し出すことで PP チューブから取り出した。ゲルが凍結した状態で、氷柱が安定成長しにくい底から 4 cm 未満の部分を除き、残りのゲルは約 1-2 cm の長さに切断した。切断後のゲルは、より大きな表面積を持たせるため、ゲルの体積の 5 倍のイオン交換水を満たしたガラス管 (内径: 24.7 mm, 長さ: 68.5 mm) 内で保存した[18]。この操作は 323 K で行った。その後、TBA に浸漬させて、それを 323 K で振盪させることにより、ゲル中の水を TBA へと置換した。置換をより進めるために、ゲルが浸漬している TBA を 2 日間で 3 回新しいものに換えた。TBA が常に凍結した状態で凍結乾燥を行うために、溶媒置換後のゲルを 263 K の恒温槽で 4 時間凍結させてから、恒温槽に入った状態で真空状態 (約 25 Pa) にすることで凍結乾燥させた。凍結乾燥後、得られたゲルを 10 h 窒素流通下 (20 mL min^{-1}) で 383 K に加熱した。室温まで冷却後、ゲルを 383 K で還流したトルエン中で 1 h 浸透させ、スルホ基の前駆体である MPTS をゲルの 3 倍の重量加えた。この処理は、窒素雰囲気下 383 K で 24 h 行い、MPTS は還流した。得られたゲルを室温まで冷却し、未反応の MPTS を除去するためトルエンで徹底的に洗浄した。その後、ゲル内の溶媒は上述した方法により TBA への溶媒置換および凍結乾燥を行った。以後、上述した方法 (図

6-2, a) で作製した試料を Pr-SMH-a と記述する。

一部のゲルは凍結乾燥を行う前に MPTS による修飾を行った (図 6-2, b)。上述した方法で作製した湿潤ゲルを一方向凍結した後に、溶媒をトルエンへと置換した。置換をより進めるために、トルエンを7日間で3回新しいものに変えた。MPTS の導入は上述した方法により行った。以後、この方法で作製した試料を Pr-SMH-p と記述する。

MPTS の導入およびその後の凍結乾燥後、得られたゲルは室温で過酸化水素中に保存することにより、式(6-1)の反応を進行させ、固定化したチオール基の酸化によりスルホ基の導入を行った[2]。



処理後の試料は TBA で洗浄し凍結乾燥をすることにより試料を乾燥させた。

一部の試料は比較のため、MPTS の導入および過酸化水素処理を行わずに作製した。得られた試料を今後 SMH と記述する。

6.2.3. 評価方法

試料のモルフォロジーを確認するために走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社) で試料の断面を直接観察した。試料の平均開口径は得られた断面 SEM 像を解析することにより算出した。試料に流体を通過させた際に生じる流体抵抗は、HPLC ポンプ (PU-2080, 日本分光株式会社) を用いて流量を $0\text{--}10 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で試料に流体として水を通過させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。過酸化水素で処理する前後の試料中に含まれる硫黄の量は、イオンクロマトグラフ (DX500, 日本ダイオネクス株式会社) を用いて測定した。また、試料中のスルホ基量は中和滴定により測定した。具体的には、室温で 1.0 mol L^{-1} の塩化ナトリウム溶液 50 mL 中に試料を入れて放置することによりイオン交換反応を進行させ、その後放出された H^+ イオンの量を 0.01 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム溶液を用いて滴定して算出した。試料の細孔構造は自動比表面積／細孔分布測定装置 (BELSORP-mini, 日本ベル株式会社) を用いて、 77 K における窒素吸着実験により評価した。測定前に試料は窒素流通下 (20 mL min^{-1} , 純度 99.999%) 523 K において加熱することにより前処理し、試料の表面積は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により算出した。また、試料のミクロ孔径およびミクロ孔容積は t -plot 法により算出し[19,20], 全細孔容積は相対圧 0.95 における吸着量に Gurvich 則を適用することにより算出した[21]。

6.2.4. 触媒活性評価方法

試料の触媒活性は、回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用して評価した。比較のため、反応は一般的に触媒として用いられるイオン交換樹脂（Amberlyst-15）を用いても行った。典型的な方法として、100 mmol のエタノールと酢酸を 50 mL のガラス瓶に入れ、その後触媒中のスルホ基の量がエタノールおよび酢酸に対して 0.1 mol%になる量の触媒を投入し、333 K に保持した温浴にガラス瓶を入れることにより反応を行った。ガラス瓶を温浴に入れた瞬間を反応の開始とした。また反応は 300 rpm で攪拌し、還流条件化で行った。定期的に反応溶液（40 μ L）をマイクロピペットを用いて採取した。反応溶液はキャピラリーカラム（HR-1, 内径：0.25 mm, 長さ：25 m, 信和化工株式会社）および FID 検出器を装着したガスクロマトグラフ（GC, GC-17A, 株式会社島津製作所）を用いて分析した。また、採取した反応溶液からマイクロシリンジ（MS-01, 伊藤製作所）を用いて 0.2 μ L 採取し、スピリット比を 1:82 で GC に注入した。GC のオープン, 注入口, 検出器の温度はそれぞれ, 308, 423, 523 K に設定した。

同様の実験を流通式においても行った。約 2 cm の試料を熱収縮チューブに固定化したものを反応器とし、333 K に保持した温浴に入れ、HPLC ポンプを用いて同流量のエタノールと酢酸を通過させることにより反応を行った。ここで、液空間速度（liquid hourly space velocity, LHSV）は 1.4 h^{-1} で反応を行った。反応器出口から液体が出た瞬間を反応の開始とし、採取した液体は上述した GC を用いて分析した。比較として、触媒無添加の場合の反応も行った。具体的には、熱収縮チューブ（直径 9 mm, 長さ 20 mm）を反応器として反応を行った。

6.3. 結果と考察

6.3.1. マイクロハニカム状スルホ基固定化シリカの構造

図 6-3 に SMH と Pr-SMH-p の外観および断面の SEM 像を示す。図より、SMH および Pr-SMH-p の外観は共に前駆体の PP チューブの形状を維持した円柱状であることがわかった。また、MPTS 導入およびその後の過酸化水素処理を行った試料がマイクロハニカム構造を有することが確認された。以上より、スルホ基の導入を試みた SMH もマイクロハニカム構造が維持されることがわかった。また、Pr-SMH-a の平均開口径およびマイクロハニカムの壁の厚みは、それぞれ約 26 μm , 約 2 μm であった(図 6-3)。

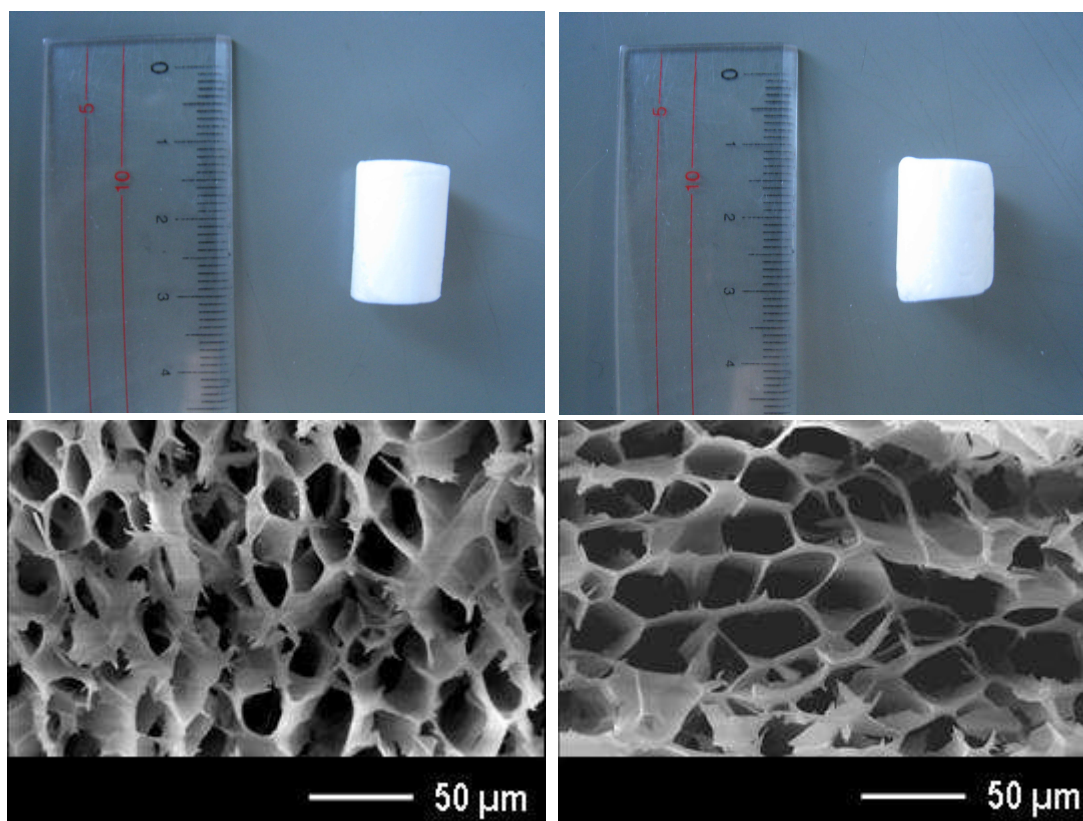


図 6-3 SMH（左上）および Pr-SMH-p（右上）の外観，
Pr-SMH-a（左下）および Pr-SMH-p（右下）の断面の SEM 像

これらの値が Pr-SMH-p の場合（それぞれ約 28 μm ，約 2 μm ）とほぼ一致することがわかり，また Pr-SMH-a および Pr-SMH-p の空隙率はともに約 85%であった。以上より MPTS 導入のタイミングによるモルフォロジーへの影響はないことが示唆された。また，Pr-SMH-a および Pr-SMH-p の壁が約 2 μm と非常に薄いことから，壁内の短い拡散距離を達成できると期待される。

得られた Pr-SMH-a に流体として水を通過させた際の圧力損失により，試料の流体抵抗を評価した。得られた結果をまとめたものを図 6-4 に示す。図より，線速が上昇するにつれて Pr-SMH-a の流体抵抗は上昇することが確認できた。マクロ孔の流路内を流れる流体は層流であると考えられ，直状の管を流れる層流の圧力損失を記述する以下の Hagen-Poiseuille の式 (6-2) により得られた結果を評価した[22]。

$$\Delta P = \frac{32\mu L_p u}{\varepsilon_p D_p^2} \quad (6-2)$$

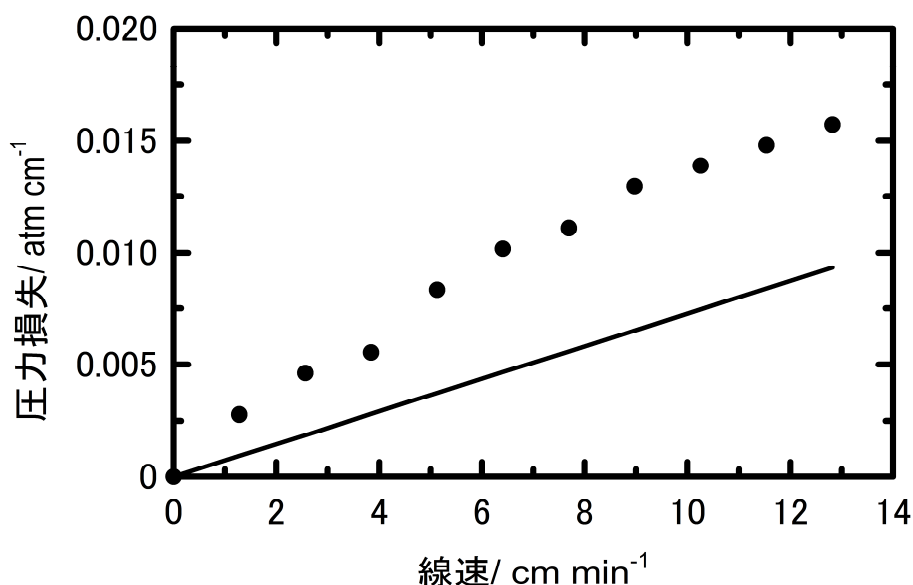


図 6-4 Pr-SMH 内を水が通過した際の圧力損失 (●)。
直線は Hagen-Poiseuille 式により算出した径が 26 μm の
キャピラリーの圧力損失の計算値

ここで、 ΔP は圧力損失、 μ は測定温度における水の粘度、 L_p は Pr-SMH-a の長さ、 u は空塔速度、 ε_p は Pr-SMH-a の空隙率、 D_p は Pr-SMH-a の平均開口径である。また、線速は u/ε_p として算出した。Pr-SMH-a 内を流体が通過したことにより生じた圧力損失は、式(6-2)で算出した Pr-SMH-a の圧力損失の計算値よりも約 1.7 倍大きかった。管内に流体が流れた際に生じる流体抵抗は管の内径および壁の粗さにより変化することから、MPTS 導入による流体抵抗の増加は MPTS 導入によりマイクロ壁の粗さが増加したためであると考えられる。

Pr-SMH は約 85%の高い空隙率を有するため、粒子充填層反応器と比較して流体抵抗を大幅に低減できると考えられる。そこで、Pr-SMH-a により生じる圧力損失を従来の粒子充填層反応器と比較することを試みた。ここで、粒子充填層反応器の圧力損失を以下の Kozeny-Carman の式 (6-3) より算出した[23]。

$$\Delta P = K \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu L u}{d_p^2} \quad (6-3)$$

ここで K は Kozeny 定数、 ε は粒子充填層反応器の空隙率、 L は充填高さ、 d_p は粒子の直径である。本章では、空隙率として一般的な充填層の空隙率である 0.45 を用い[24]、Kozeny 定数は空隙率や粒子の形状により変化するが、一般的な空隙率の球状粒子を充

表 6-1 SMH および Pr-SMH の細孔特性およびスルホ基量

試料	表面積 $/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	細孔容積		マイクロ孔径 ^c nm	スルホ基量 ^d mmol g^{-1}
		$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ $/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}^{\text{b}}$ $/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$		
SMH	1205	0.59	0.61	0.99	-
Pr-SMH-a ^e	914	0.42	0.43	0.97	1.01
Pr-SMH-p ^e	798	0.38	0.39	0.91	1.81

^{a,c} t-plot 法により算出したマイクロ孔容積および平均マイクロ孔径

^b 相対圧 0.95 の吸着量から算出した全細孔容積

^d 中和滴定により算出

^e 細孔特性評価およびスルホ基量は過酸化水素処理後に行った

填した場合に用いられる 180 を用いた[23]。

本章では, 第4章と同様に Pr-SMH-a のマイクロハニカム状材料の壁の厚みが約 $2\text{ }\mu\text{m}$ であることから, シリカ母体内の拡散距離を等しくするため, 計算に用いた反応器に充填する粒子の直径を $2\text{ }\mu\text{m}$ とした。計算の結果, 反応器に Pr-SMH-a と同量の粒子を充填した場合, 粒子充填反応器の充填高さは Pr-SMH-a の 27% になった。しかし, この粒子充填層反応器に水を通過させた際に生じる圧力損失は Pr-SMH-a に水が通過した際に生じる圧力損失と比較して約 550 倍も大きくなった。この結果から, ハニカムの壁と同じ径の粒子を充填した従来の充填型反応器よりも大幅に流体抵抗を低減可能であることが示唆された。以上より, Pr-SMH は流体抵抗と拡散距離の両方の観点から優れた材料であるといえる。

6.3.2. スルホ基固定化条件のスルホ基固定化量に与える影響

過酸化水素処理前後の Pr-SMH-a の硫黄量をイオンクロマトグラフにより測定した結果はそれぞれ 1.35 mmol g^{-1} および 1.03 mmol g^{-1} であった。また, 過酸化水素処理後のスルホ基量を中和滴定により測定した結果, 1.01 mmol g^{-1} であった (表 6-1)。過酸化水素処理による約 24% の硫黄量の減少は, 導入したチオール基の一部が酸化処理中に脱離したためであると考えられる[7]。また, イオンクロマトグラフで測定した硫黄量と一致したことから, SMH に導入したチオール基からスルホ基への酸化反応は完全に進行していることが示唆された。

続いて, 乾燥を経験していない SMH に MPTS を導入して作製した Pr-SMH-p の硫黄

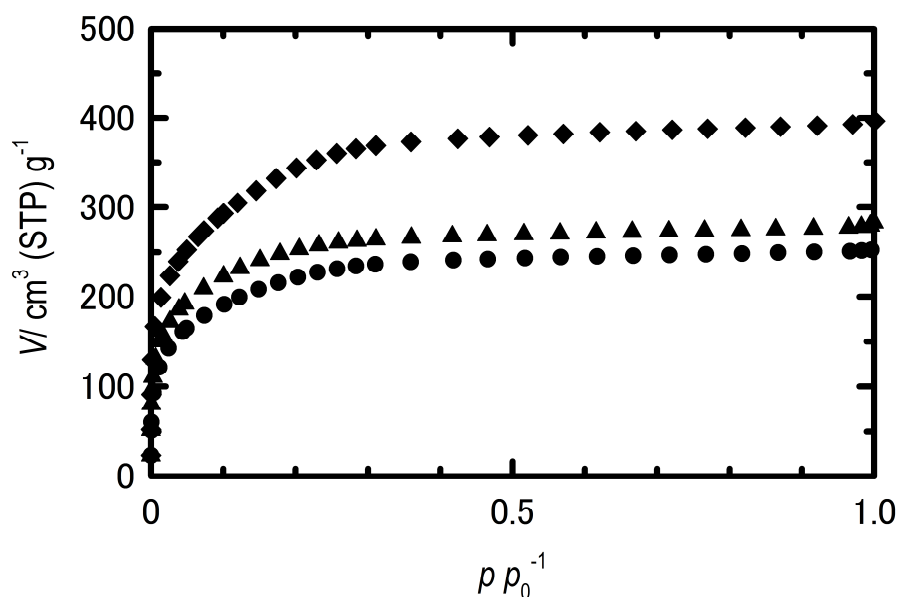


図 6-5 SMH (◆), Pr-SMH-a (▲), Pr-SMH-p (●) の窒素吸着等温線

量およびスルホ基量を測定した。過酸化処理する前後の Pr-SMH-p の硫黄量はそれぞれ 3.44 mmol g^{-1} および 2.10 mmol g^{-1} であり, Pr-SMH-a と比較してそれぞれ約 2.5 倍, 2.0 倍大きかった。また, 滴定により求めた Pr-SMH-p のスルホ基量は 1.81 mmol g^{-1} であり, Pr-SMH-a と比較して約 1.8 倍大きかった (表 6-1)。過酸化処理前の硫黄量と処理後のスルホ基量の 0.30 mmol g^{-1} の差は, 過酸化処理中に一部のチオール基が酸化されなかったためであると考えられる[2]。ここで, 期待通り乾燥を経験していない SMH は, 一度乾燥を経験した場合より多くのスルホ基を導入できた。これから, 解凍により容易に鋳型を除去できる氷晶テンプレート法の特徴を活かして乾燥前に MPTS を導入することにより, 多くのスルホ基を固定化したマイクロハニカム状固体酸の開発可能であることがわかった。

6.3.3. スルホ基固定化による細孔構造に与える影響

得られた SMH および Pr-SMH の細孔構造を吸着実験により評価した。得られた結果を図 6-5 および表 6-1 に示す。作製した Pr-SMH は I 型の吸着等温線であった。加えて表 6-1 から Pr-SMH のミクロ孔容積は全細孔容積とほぼ一致した。以上の結果から, Pr-SMH はミクロポーラスな材料であることが示唆された。また, Pr-SMH の平均ミク

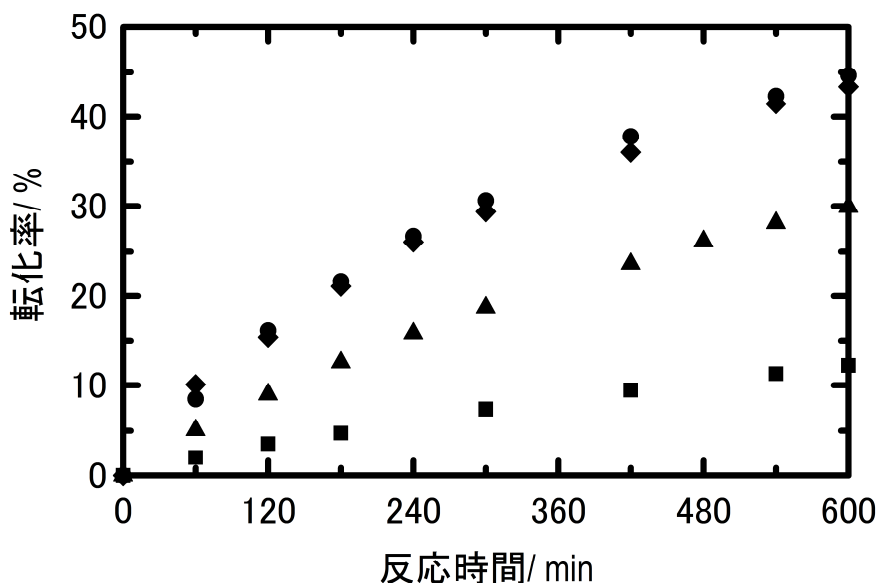


図 6-6 Pr-SMH-a (◆), Pr-SMH-p (●), Amberlyst-15 (▲)
を触媒として用いた回分式における
酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。
比較として触媒無添加の場合も行った (■)

ロ孔径は 0.95 ± 0.05 nm であり, MPTS を固定化していない SMH と同程度であった。これらの結果から, チオール基の導入およびその後の酸化処理は試料の細孔構造に大きな影響を与えないことが示唆された。氷晶テンプレート法により作製された SMH の表面積は約 $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり (表 6-1), メソポーラスシリカに匹敵する[25]。また, その後の処理により表面積は 30-40%減少するものの (表 6-1), その表面積は MPTS を導入したメソポーラスシリカに匹敵する[26]。これらの結果から, SMH に導入したスルホ基に反応物が容易にアクセスできると考えられ, SMH は優れた細孔特性を持っていることが示唆された。

6.3.4. 触媒活性評価

Pr-SMH-a と Pr-SMH-p の触媒活性の比較を行うために回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応を行った。その結果をまとめたものを図 6-6 に示す。ここで, 本実験では単位酸点あたりの活性を比較するため, 反応系中の触媒のスルホ基濃度を固定して反応を行った。333 K における当反応の平衡転化率は約 63%であることが報

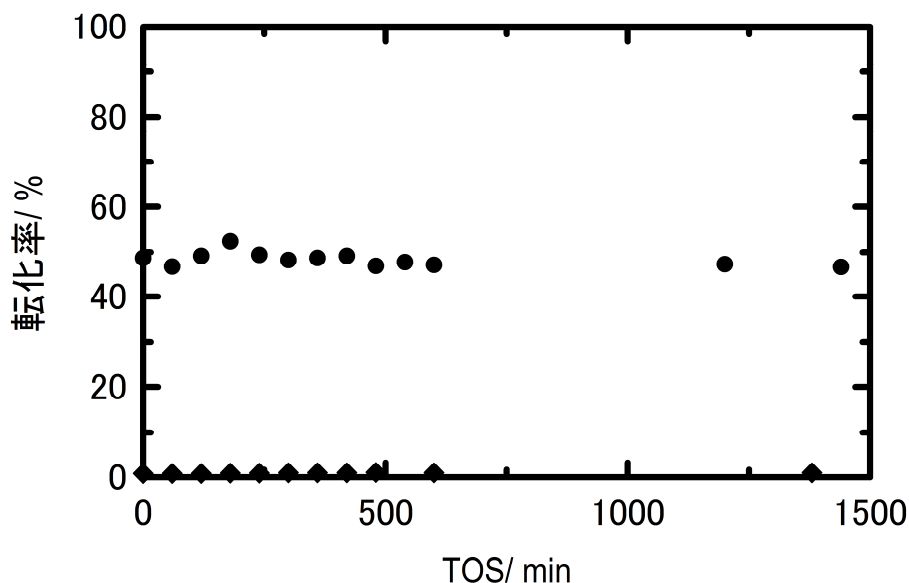


図 6-7 Pr-SMH-p (●) を触媒として用いた
流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。
比較として触媒無添加の場合も行った (■)。LHSV = 1.4 h⁻¹

告されている[27]。これから、本研究では逆反応である加水分解反応の影響を除くため、転化率が 10%以下の場合の転化率を用いて触媒の活性を評価した。Pr-SMH-p および Pr-SMH-a の 1 時間後のエタノールの転化率はほぼ同等であり約 10%だった。この値は触媒を加えなかった場合の約 5 倍であることから、Pr-SMH は固体酸として機能していることが示唆された。また、Pr-SMH-p と Pr-SMH-a の活性がほぼ同程度であることから、乾燥前にチオール基の前駆体である MPTS を導入する手法を用いても、従来の方法と同様の単位酸点あたりの触媒活性を有することが示唆された。Pr-SMH-p は従来法で作製した Pr-SMH-a よりも高い酸量を有することから、酸触媒として優れていることが示唆された。

続いて、流通系の反応において Pr-SMH-p の触媒活性を評価した結果を図 6-7 に示す。図より、Pr-SMH-p を触媒として用いた場合のエタノールの転化率の平均値は約 48.3%であり、その触媒活性は 24 h 維持されることがわかった。また、反応終了までの Pr-SMH-p のターンオーバー数 (TON) は約 600 であった。以上より、SMH に固定化されたスルホ基は反応中に脱離せず、Pr-SMH-p が流通系の反応において酸触媒として有効に機能することが確認された。

6.4. 結言

本章では、マイクロハニカム状シリカ (SMH) に 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTS) を固定化し、その後過酸化水素で処理することによりスルホ基固定化 SMH を得ることに成功した。また、合成直後の SMH を乾燥させずに活性種を固定化することにより、乾燥を経験した SMH を担体に用いた場合に比べて約 1.8 倍のスルホ基を導入することに成功した。そして、回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応において、乾燥を経験せずに SMH に MPTS を導入した試料は乾燥後に MPTS を導入した試料の単位酸点あたりの見かけの活性は同程度であったことから、より多くの酸点を導入できた乾燥を経験せずにスルホ基を導入した SMH は固体酸として優れているといえる。また、本触媒は流通系の酢酸とエタノールのエステル化反応においても 24 h 活性を維持し、反応終了までのターンオーバー数が 600 以上であることから、流通系の触媒として有用であることも示唆された。

6.5. 参考文献

- [1] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **12** (2000) 188–196.
- [2] E. Cano-Serrano, G. Blanco-Brieva, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Langmuir*. **19** (2003) 7621–7627.
- [3] P. Panster, H. Grethe, US patent, 4,552,700, 1985.
- [4] R. Badley, W. Ford, *J. Org. Chem.* (1989) 5437–5443.
- [5] S. Shylesh, S. Sharma, S.P. Mirajkar, A.P. Singh, *J. Mol. Catal. A Chem.* **212** (2004) 219–228.
- [6] D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.* **223** (2004) 152–160.
- [7] E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Chem. Commun.* (2003) 246–247.
- [8] W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, *Chem. Commun.* (1998) 317–318.
- [9] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *J. Porous Mater.* **19** (2012) 835–846.
- [10] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chemie Int. Ed.* **45** (2006) 3216–3251.
- [11] L.A. Ciolino, J.G. Dorsey, *J. Chromatogr. A.* **675** (1994) 29–45.
- [12] R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, *Chem. Mater.* **19** (2007) 6401–6407.
- [13] A. Citak, B. Erdem, S. Erdem, R.M. Oksüzöglü, *J. Colloid Interface Sci.* **369** (2012)

- 160–163.
- [14] M. Sharifi, M. Wark, D. Freude, J. Haase, *Microporous Mesoporous Mater.* **156** (2012) 80–89.
- [15] D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, *Chem. Commun.* (2001) 2178–2179.
- [16] L.T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **173** (2000) 1–38.
- [17] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, R.A. Assink, *J. Non. Cryst. Solids.* **142** (1992) 197–207.
- [18] H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon, *Carbon.* **42** (2004) 899–901.
- [19] S.R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.* **63** (2003) 43–51.
- [20] N. Job, P. Pené, J. Marien, J.-P. Pirand, *Carbon.* **42** (2004) 619–628.
- [21] M. Thommes, M. Sharon, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C.* **116** (2012) 18816–18823.
- [22] W.A. Phillip, J. Rzaev, M.A. Hillmyer, E.L. Cussler, *J. Memb. Sci.* **286** (2006) 144–152.
- [23] N. Vervoort, P. Gzil, G. V Baron, G. Desmet, *Anal. Chem.* **75** (2003) 843–850.
- [24] R.G. Holdich, “Fundamentals of Particle Technology,” Midland Information Technology and Publishing, UK, 2002.
- [25] B. Jermy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A Gen.* **288** (2005) 25–33.
- [26] J. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, *Energy Fuels.* **21** (2007) 1782–1791.
- [27] L.A. Blanchard, J.F. Brennecke, *Green Chem.* **3** (2001) 17–19.

第7章

マイクロハニカム状スルホ基固定化カーボンの開発

7.1. 緒言

多孔質の炭素系材料は優れた耐熱性・化学的安定性を持つことから、吸着剤や触媒担体として有用である。近年、東工大の原らは部分的に炭素化（部分炭素化）された樹脂を濃硫酸や発煙硫酸などで処理することにより得られる材料（スルホ基固定化カーボンと呼ばれる）が多くの反応で高い触媒活性をもつことを報告している[1-18]。この材料の原料には芳香族化合物や砂糖などが用いられ、3次元ネットワークを持つ約1 nmの幅のグラフェンシート(10-20個の炭素6員環により構成[7])がスルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)およびヒドロキシル基($-\text{OH}$)を有する構造を持つ(図7-1) [5,6]。得られるスルホ基固定化カーボンは、アモルファスカーボンと同様に、この官能基固定化グラフェンシートが積層したドメインが凝集して粒子(約10-40 μm)となったものであり[7,13]、沸点における水、エタノール、ベンゼン、*N,N*-ジメチルホルムアルデヒド、アセトニトリルに不溶であるなど、高い化学的安定性と500 K程度までの高い耐熱性をもっている[5]。また、濃硫酸に匹敵する酸強度を持ち、反応系に水を含む場合では水がスルホ基固定化カーボンのドメインの内部に入り込み[13]、反応基質のカーボン内部のスルホ基への拡散を容易にすることができるため、含水系の反応において低い表面積にも関わらず高い触媒活性をもつと報告されている[5,6]。一般的に、アモルファスカーボンも積層したグラフェンシートがドメインを構成しているが、ドメイン自体に柔軟さがいないため、ドメイン間に水が入り込むことはできない。これから、スルホ基固定化カーボンを構成するドメインは比較的柔軟な構造をしていると考えられる。また、ヒドロキシル基をもつことから糖類の吸着が促進され、高い糖類の加水分解反応で高い触媒活性をもつことも報告されている[13]。

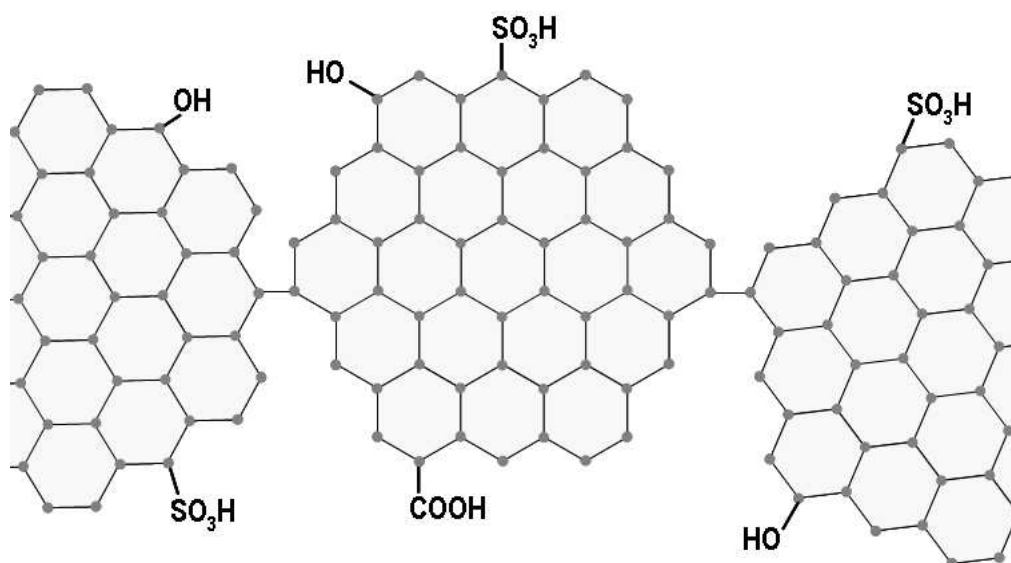


図 7-1 スルホ基固定化カーボン(ナノグラフェン)の概念図。

レゾルシノールとホルムアルデヒドを重合して得られるレゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) ゲルは炭素の前駆体として利用でき[19], 原らは RF ゲルを部分炭素化して得られるこの炭素系の材料を硫酸で処理することにより, スルホ基固定化カーボンの作製に成功している[14]。我々は氷晶テンプレート法により, RF ゲルをマイクロハニカム状に成型することに成功しており[20,21], 得られたマイクロハニカム状 RF ゲルの部分炭素化・熱硫酸処理によりマイクロハニカム構造を有するスルホ基固定化カーボンが得られると考えられる。そこで本章では, RF ゲルを焼成して得られたマイクロハニカム状炭素系材料をスルホ基固定化カーボンの前駆体として用いることにより, 化学的安定性に優れる炭素系のマイクロハニカム状固体酸の作製を試みた。また, RF ゲルは触媒として炭酸ナトリウム濃度を用いるが, 原料中の炭酸ナトリウム濃度を変化させることにより細孔構造を変化させることができることから[22], 細孔構造の制御も容易であると考えられる。そこで, 原料調製時の触媒濃度が与える影響の検討も試みた。

7.2. 実験

7.2.1. 試薬

マイクロハニカム状スルホ基固定化カーボン (SCM) の作製のために使用した試薬であるレゾルシノール (98%), ホルムアルデヒド (37%), 炭酸ナトリウム (99.8%), *tert*-ブチルアルコール (TBA, 99%), 硫酸 (95%), 塩酸 (1 mol L^{-1}), アンモニア (25%), 反応実験用に用いたエタノール (99.9%), 酢酸 (99.9%) および触媒活性の比較として用いた Amberlyst-15 (粒子径約 0.7 mm) はすべて和光純薬株式会社から購入した。

7.2.2. 試料作製方法

マイクロハニカム状炭素系材料の前駆体である RF ゲルはレゾルシノールの濃度 ($R/W [\text{g cm}^{-3}]$) は 0.1 に, 原料溶液のレゾルシノール (R) とホルムアルデヒド (F) のモル比 ($R/F [\text{mol mol}^{-1}]$) は 0.5 にそれぞれ固定し, レゾルシノールと炭酸ナトリウム (C) のモル比 ($R/C [\text{mol mol}^{-1}]$) を 25-200 の範囲で変化させて作製した。典型的な試料は, レゾルシノールとホルムアルデヒド, および炭酸ナトリウム, 水のモル比が 1:2:0.02:61 となるように混合し, 100 mL のポリスチレン製のカップ (内径: 50 mm, 長さ: 72 mm) の中で攪拌した。得られた溶液をガラス管 (内径: 8 mm, 長さ: 50 mm) に移し, 完全に密閉した。その後, 303 K で 20 h 加熱することによりゲル化を進行させた。ガラス管から取り出したゲルは, イオン交換水で満たした 500 mL ビーカー中で数回洗浄した。得られた湿潤ゲルは, チューブ内に底から 4 cm ガラスビーズを入れたポリプロピレン製 (PP) チューブ (内径: 13 mm, 長さ: 125 mm) に入れて, ゲルが完全に浸かるまで PP チューブにイオン交換水を加えた。PP チューブ内のゲルは, 液体窒素を満たした冷媒槽 (77 K) へ定速モーターを用いて PP チューブの底から 6 cm h^{-1} の一定速度で挿入することで凍結させた。PP チューブ内のゲルおよびイオン交換水が完全に凍結した後, PP チューブを冷媒槽から取り出し, 室温で解凍することにより PP チューブからゲルを取り出した。ゲルは TBA で満たしたガラス管 (内径: 24.7 mm, 長さ: 68.5 mm) の中に浸漬させて, ガラス管を 323 K で振盪させることにより, ゲル中の水を TBA へと置換した。置換をより進めるために, ゲルが浸漬している TBA を 2 日間で 3 回新しいものに換えた。TBA が常に凍結した状態で凍結乾燥を行うために, 溶媒置換後のゲルを 263 K の恒温槽で 4 時間凍結させてから, 恒温槽に入った状態で真空状態 (約 25 Pa) にすることで凍結乾燥させた。

乾燥後のモノリス状 RF ゲルを、円柱状の石英製反応器内で 623-1273 K の間で焼成することにより炭素化を行った。焼成は窒素流通条件下 (100 mL min^{-1}) で行い、反応器の温度は 10 K min^{-1} で目的温度まで昇温し、目的温度で 4 h 保持することにより行った。以後、炭素化した試料を CMH と記述する。CMH を 95%硫酸で満たした試験管（内径：18 mm，長さ：180 mm）内に投入し、窒素流通条件下 (20 mL min^{-1}) で表 7-1 に示す条件で熱処理することによりスルホ基の固定化を行った。以後、スルホ基を固定化した試料を SCM と記述する。

7.2.3. 細孔構造制御方法

CMH の細孔構造の制御のため、一方向凍結操作後に解凍した状態のゲル、もしくは凍結乾燥の操作後の乾燥状態のゲルを、ゲルの体積の約 5 倍の量のアンモニアおよび塩酸水溶液を満たしたガラス管（内径：24.7 mm，長さ：68.5 mm）内で保存し、エージングを行った。ここで塩酸の濃度は 1 mol L^{-1} を、アンモニアは 0.1 mol L^{-1} の濃度の溶液を用いた。また、エージング温度は 323 K で行った。このエージング操作は 1 から 14 d 行った。エージング後のゲルは、上述したガラス管内に TBA を加え、ゲル内の溶媒をエージング溶液から TBA を置換してから凍結乾燥を行った。

7.2.4. 評価方法

試料のモルフォロジーを確認するために走査型電子顕微鏡（SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社）で試料の断面を直接観察した。試料の平均開口径は得られた断面 SEM 像を解析することにより算出した。試料に流体を通過させた際に生じる流体抵抗は、HPLC ポンプ（PU-2080, 日本分光株式会社）を用いて流量を $0-10 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で試料に流体として水を通過させた際に生じた圧力損失を算出して評価した。試料の細孔構造は自動比表面積／細孔分布測定装置（BELSORP-mini, 日本ベル株式会社）を用いて、77 K における窒素吸着実験により評価した。測定前に試料は窒素流通下 (20 mL min^{-1} , 純度 99.999%) 523 K において 4 時間加熱することにより前処理し、試料の表面積は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により算出した。また、ミクロポーラスの試料のミクロ孔容積は α_s 法により算出し[23], 全細孔容積は相対圧 0.95 における吸着量に Gurvich 則を適用することにより算出した[24]。試料のメソ孔分布は Dollimore-Heal (DH) 法を用いて評価した。中和滴定により試料中のスルホ基およびカルボキシル基の合計の酸量を測定した[2]。触媒活性評価を行う SCM は、燃焼法を用いてイオンクロマトグラフィーにより硫黄の量を測定し、得られた硫黄がすべてス

ルホ基由来のものと仮定してスルホ基量を算出した。

7.2.5. 触媒活性評価方法

試料の触媒活性は、回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応をモデル反応に利用して評価した。比較のため、反応は Amberlyst-15 と硫酸を用いても行った。典型的な方法として、100 mmol のエタノールと酢酸を 50 mL のガラス瓶に入れ、その後触媒中のスルホ基の量がエタノールおよび酢酸に対して 0.1 mol%になる量の触媒を投入し、333 K に保持した温浴にガラス瓶を入れることにより反応を行った。ガラス瓶を温浴に入れた瞬間を反応の開始とした。また反応は 300 rpm で攪拌し、還流条件化で行った。定期的に反応溶液 (40 μ L) をマイクロピペットを用いて採取した。反応溶液はキャピラリーカラム (HR-1, 内径: 0.25 mm, 長さ: 25 m, 信和化工株式会社) および FID 検出器を装着したガスクロマトグラフ (GC, GC-17A, 株式会社島津製作所) を用いて分析した。また、採取した反応溶液からマイクロシリンジ (MS-01, 伊藤製作所) を用いて 0.2 μ L 採取し、スピリット比を 1:82 で GC に注入した。GC のオープン, 注入口, 検出器の温度はそれぞれ, 308, 423, 473 K に設定した。

実験は流通式においても行った。約 2 cm の試料を熱収縮チューブに固定化したものを反応器とし、333 K に保持した温浴に入れ、HPLC ポンプを用いて同流量のエタノールと酢酸を通過させることにより反応を行った。ここで、液空間速度 (liquid hourly space velocity, LHSV) は 1.2 h^{-1} で反応を行った。反応器出口から液体が出た瞬間を反応の開始とし、採取した液体は上述した GC を用いて分析した。比較として、触媒無添加の場合の反応も行った。具体的には、熱収縮チューブ (直径 9 mm, 長さ 20 mm) を反応器として反応を行った。

7.3. 結果と考察

7.3.1. マイクロハニカム状スルホ基固定化カーボンの構造

図 7-2 に得られた SCM の外観および断面の SEM 像を示す。図より、試料が前駆体である湿潤ゲルの形状を保持した円柱状であり、またマイクロハニカム構造を持つことがわかった。また、このマクロ孔の流路は 47 μm から 78 μm であり、平均の開口径は 64 μm であった。このマクロ孔は RF ゲル内部の水が凝固した際に生じる氷柱がテンプレートとして生成したものであると考えられる。

表 7-1 CMH および SCM の細孔構造および酸量

試料 ^a	スルホ化条件	表面積	細孔容積		酸量 ^b
			/ cm ³ g ⁻¹		
			/ m ² g ⁻¹	<i>V</i> _{micro} ^c	<i>V</i> _{total} ^d
CMH-50-623	423 K, 10 h	28.2	0.005	0.023	0.85
CMH-50-673	423 K, 10 h	5.8	0.001	0.006	1.75
CMH-50-773	423 K, 10 h	401	0.167	0.222	2.12
CMH-50-973	423 K, 10 h	-	-	-	1.71
CMH-50-1073	423 K, 10 h	537	0.205	0.225	1.68
CMH-50-1273	423 K, 10 h	438	0.191	0.201	0.90
CMH-25-773	423 K, 10 h	461	0.185	0.211	1.90
CMH-100-773	423 K, 10 h	531	0.192	0.274	1.78
CMH-200-773	423 K, 10 h	564	0.183	0.435	1.22
CMH-200-773	353 K, 10 h	-	-	-	1.58
CMH-200-773	353 K, 10 h	-	-	-	2.06
	423 K, 5 h	-	-	-	

^a CMH-x-y。x は R/C, y は焼成温度^b 酸量はスルホ化後に測定した^c α_s -plot 法により算出したマイクロ孔容積^d 相対圧 0.95 の吸着量から算出した全細孔容積^e 滴定により測定

得られた SCM に流体として水を通させた際の圧力損失により、試料の流体抵抗を評価した。得られた結果をまとめたものを図 7-3 に示す。図より、線速の上昇に伴い、流体抵抗が直線的に上昇することがわかった。マクロ孔の流路内を流れる流体は層流であると考えられ、直状の管を流れる層流の圧力損失を記述する以下の Hagen-Poiseuille の式 (7-1) により得られた結果を評価した。

$$\Delta P = \frac{32\mu L_s u}{\varepsilon_s D_s^2} \quad (7-1)$$

ここで、 ΔP は圧力損失、 μ は測定温度における水の粘度、 L_s は SCM の長さ、 u は空塔速度、 ε_s は SCM の空隙率、 D_s は SCM の平均開口径である。また、線速は u/ε_s として算出した。SCM により生じた圧力損失は式(7-1)で算出した、流路径が 58 μm の直管

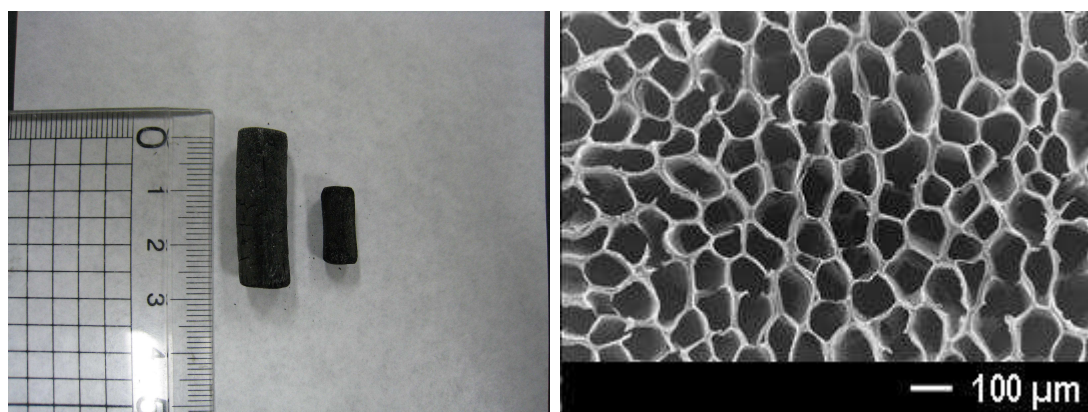


図 7-2 SCM の外観（左）および断面の SEM 像（右）

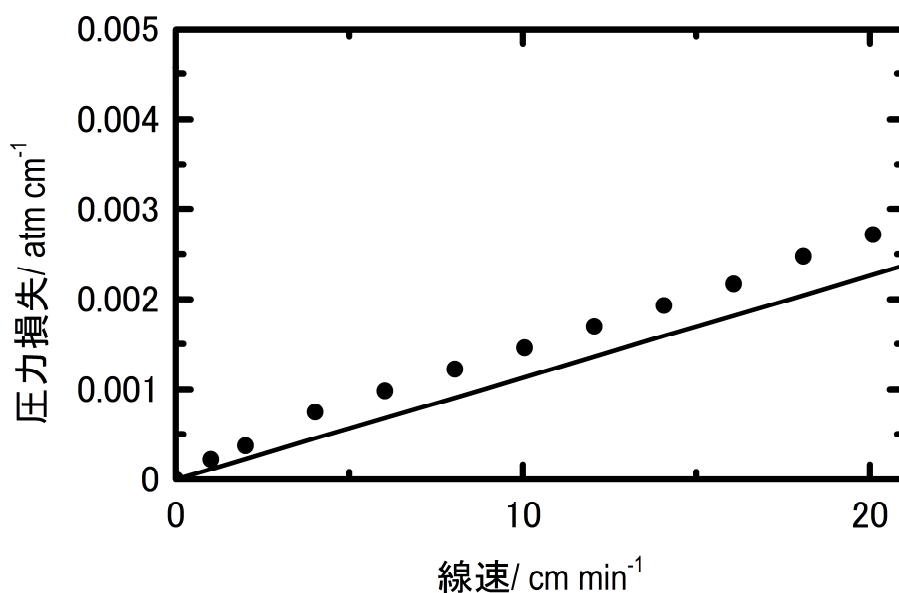


図 7-3 SCM 内を水が通過した際の圧力損失（●）。直線は Hagen-Poiseuille 式により算出した径が 64 μm のキャピラリーの圧力損失の計算値

の圧力損失の計算値と同程度であり、また SCM と同程度の流路を有する直管の圧力損失の計算値よりも約 1.2 倍高かった。この圧力損失の 1.2 倍の増加は、SCM 内部で生じた流路の分岐・合流の影響であると考えられるものの、SCM は理想的なマイクロメートルオーダーの直管に近いマイクロハニカム構造を有することが示唆された。

また、粒子充填層反応器の圧力損失を以下の Kozeny-Carman の式 (7-2) より算出し、得られた結果と比較した。

$$\Delta P = K \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu L u}{d_p^2} \quad (7-2)$$

ここで、 K はKozeny定数、 ε は粒子充填層反応器の空隙率、 L は充填高さ、 d_p は粒子の直径である。本章では、空隙率として一般的な充填層の空隙率である0.45を用い[25]、Kozeny定数は空隙率や粒子の形状により変化するが、一般的な空隙率の球状粒子を充填した場合に用いられる180を用いた[26]。

本章では、SCMのマイクロハニカム状材料の壁の厚みが約6 μm であることから、計算に用いた反応器に充填する粒子の直径を6 μm とした。計算の結果、粒子充填反応器に水を通過させた際に生じる圧力損失はSCMに水が通過した際に生じる圧力損失に比べて1000倍以上も大きくなった。この結果から、SCMにより生じる流体抵抗は、ハニカムの壁と同じ径の粒子を充填した従来の充填型反応器よりも大幅に低減可能であることが示唆された。これから、SCMは流体抵抗と拡散距離の両方の観点から優れた材料であるといえる。

7.3.2. 焼成条件の細孔構造およびスルホ基固定化量に与える影響

炭素化の際の焼成温度による細孔構造への影響を検討するため、 R/C を50で固定して作製したRFゲルを623-1273 Kで焼成して得られたCMHの窒素吸着実験を行った。得られた結果をまとめたものを図7-4および表7-1に示す。673 K以下で焼成した試料の表面積は30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以下であるのに対し、773 K以上で焼成した試料の表面積は400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以上であった（表7-1）。RFゲルを673 K以下で焼成した場合では、炭素化は進むもののRFゲル由来の構造も保持しており、この温度領域で焼成した材料はRFゲルと炭素材料の中間の構造をしていることが報告されている[14]。これから673 K以下で焼成した試料の表面積が小さいのは、炭素化が十分に進んでいないためであると考えられる。これに対し、773 K以上で焼成したRFゲル由来の炭素はアモルファスカーボンと同等の構造をしていることが報告されている[14]。さらに、673-773 Kの間の焼成により、炭素化の進行に伴いRFゲル内に存在する水素および酸素が CO_2 や CH_4 として材料内から消失し、ミクロ孔が出現することが報告されている[27]。以上より、773 K以上で焼成したCMHは炭素化に伴い表面積が増加したと考えられる。

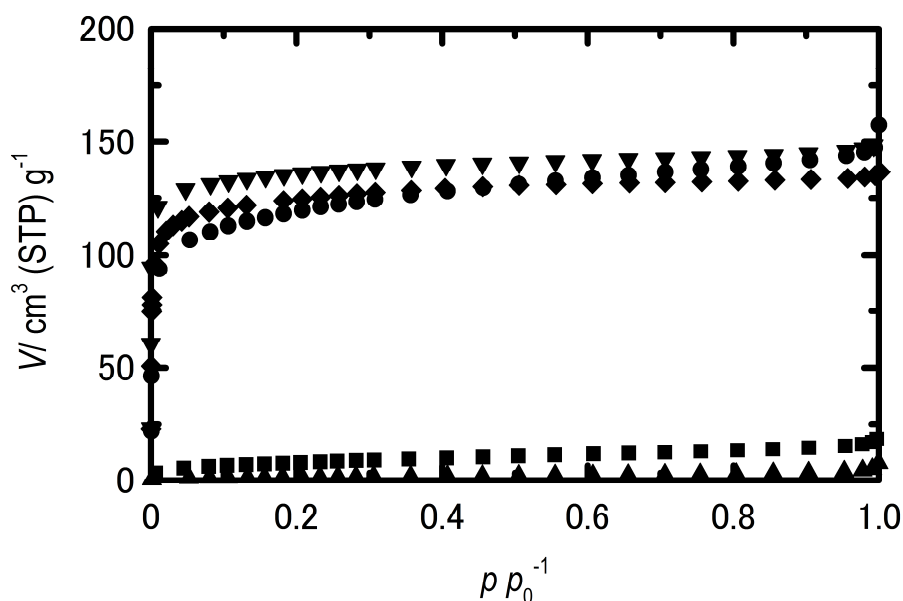


図 7-4 CMH-50-623 (■), CMH-50-673 (▲), CMH-50-773 (●),
CMH-50-1073 (▼) および CMH-50-1273 (◆) の
窒素吸着等温線

スルホ基固定化カーボンの前駆体の炭素化（焼成）温度は細孔構造だけでなく、官能基の固定化量にも影響を与えることが報告されている[3,14]。そこで、焼成温度と酸量の関係についても検討を行った。623-1273 K で焼成後、423 K で 10 h 硫酸中で処理することによりスルホ基を導入した SCM の酸量は焼成温度が 623-773 K の範囲では焼成温度に伴い上昇し、773 K で焼成して得られた試料の酸量は約 2.12 mmol g^{-1} であった。また、773 以上の焼成温度では次第に酸量が減少した。

623, 673 K の低い焼成温度の場合に酸量が小さいのは、十分に炭素化が進行していないため[14]、一部のスルホ化されたグラフェンが熱硫酸溶液処理、または硫酸処理後の洗浄溶液中に溶解・脱離してしまったためであると考えられる。また、873 K 以上で焼成して得られる試料の酸量の減少は、焼成温度が高い場合に酸量が減少するという報告と一致する[5,10,14]。焼成処理や熱硫酸処理によるナノグラフェンシートのサイズに変化はないが[10,16]、873 K 以上で焼成した場合にはナノグラフェンシート同士の結合が促進される[16]。これから 873 K 以上で焼成した SCM の酸量の減少は、硫酸のグラフェンシートへのアクセス性の低下に由来するものであると考えられる。以上の結果から、細孔構造および酸量の観点から 773 K で焼成した SCM が最も優れていることが示唆された。

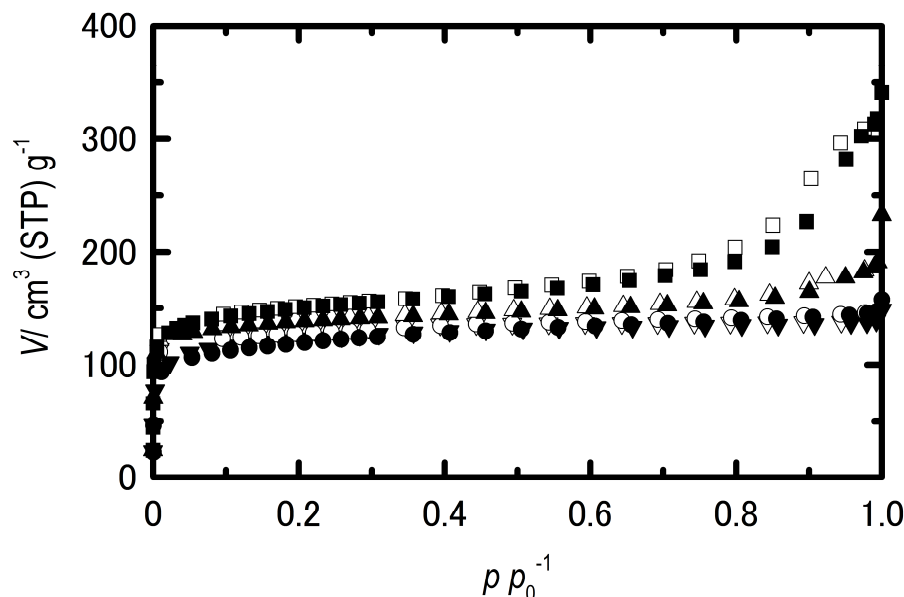


図 7-5 CMH-25-773 (▼, ▽), CMH-50-773 (●, ○),
CMH-100-773 (▲, △), および CMH-200-773 (■, □) の窒
素吸脱着等温線。塗りつぶし：吸着, 中抜き：脱着

7.3.3. 触媒濃度の細孔構造およびスルホ基固定化量に与える影響

ナノ粒子によって構成されている RF ゲルを炭素化した場合, 炭素化されたナノ粒子の間隙が細孔となり, また炭素化により生成するグラフェンのサイズは最大でも RF ゲルのナノ粒子のサイズとなると考えられる。ここで, ナノ粒子のサイズは原料中の触媒である炭酸ナトリウムの濃度によって制御可能であることが報告されている[19]。そこで本節では, 原料中の触媒濃度が試料の細孔構造およびスルホ基固定化量に与える影響の検討を試みた。

R/C を 25-200 の範囲で変化させて作製した CMH の窒素吸着実験の結果をまとめたものを図 7-5 に示す。ここで 7.3.2 節の検討から, 細孔構造および酸量が最も優れている 773 K を焼成温度に採用した。一般的に触媒濃度が減少すると, 初期に生成する RF ゲルのナノ粒子の数が小さくなる。このため, ナノ粒子の成長に寄与するレゾルシノールの量が増え, 最終的に得られるナノ粒子のサイズが大きくなる。ここで, ナノ粒子の間隙が細孔として機能するため, ナノ粒子のサイズが大きいほど細孔径は大きくなると考えられる。図 7-5 から R/C の増加 (触媒濃度の減少) に伴いメソ孔が発達する傾向があることが確認された。これから, 773 K の比較的低温での焼成により得ら

れた CMH も R/C を調整することによりメソ孔を導入可能であることが示唆された。

また、 R/C の増加に伴い R/C が 25-50 の範囲では酸量が上昇し、50-200 の範囲では酸量が減少した (表 7-1)。ここで、グラフェンサイズが小さいほど官能基 (スルホ基、カルボキシル基など) が導入可能なエッジ部分が多くなり、結果的に酸量が多くなると考えられる。つまり、 R/C の増加 (触媒濃度の減少) に伴い RF ゲルのナノ粒子のサイズは増加すると考えられ [22]、これに伴いグラフェンサイズが増加し、酸量が減少すると考えられる。 R/C が 50-200 の範囲の酸量ではこの予想と一致する。これに対し R/C が 25 の場合に酸量が減少したのは、ナノ粒子が非常に小さい場合、乾燥・炭素化時にナノ粒子同士が融着し、結果的に炭素化後に得られる CMH を構成するナノ粒子のサイズが大きくなってしまったためであると考えられる。

これまでの検討から、 R/C を増加させる (触媒濃度を低くする) ことによりメソ孔を導入できるが酸量が小さくなることがわかった。そこで、硫酸処理の条件を制御することによりスルホ基の量と安定性の向上を試みた。

まず硫酸処理の温度が SCM の酸量に与える影響の検討を行った。その結果、低温で硫酸処理して得られた SCM が多くの酸を固定化できることがわかった (表 7-1)。ここで、スルホ基は硫酸処理により、またカルボキシル基は硫酸中でグラフェンシートの一部のヒドロキシル基が部分的に酸化することにより生成することが報告されている [12,17]。硫酸は高温において酸化作用を持つことから、高温で硫酸処理を行った場合にはスルホ基の生成と比較してカルボキシル基が優先的に進み、導入できる酸量が減少したと考えられる。

ここで、グラフェンとスルホ基の結合の安定性は、カルボキシル基などの電子吸引性基が存在により炭素とスルホ基間の電子密度が増加することにより上昇することが報告されている [10]。つまり、グラフェンへのスルホ基の導入はカルボキシル基の生成により妨げられるが、一度固定化されたスルホ基はカルボキシル基により安定性が向上し、最終的に得られるスルホ基の数が増加すると考えられる。以上より、一度低温で硫酸処理をすることでスルホ基を優先的に導入し、その後高温で硫酸処理することによりカルボキシル基の生成を促進することで低温での硫酸処理により導入したスルホ基の安定性の向上が可能であると予想される。

低温と高温の硫酸処理を連続的に行った結果、予想通り 353 K で 10 時間硫酸処理後、423 K で続けて処理を行った SCM が 353 K のみで処理を行った SCM よりも高い酸量を持つことが判明した (表 7-1)。ここで、グラフェンシートの大きさは熱硫酸処理による官能基の固定化量に影響を与えられと考えられるが、熱硫酸処理によるグラフェンシートの大きさの変化はないことが報告されており [12]、今回のスルホ基およびカルボキシル基の量の変化はスルホ化条件に由来すると考えられる。以上より、期待通り

低温と高温の硫酸処理を連続的に行うことにより、触媒濃度が低い場合でも高い酸量を実現可能であることが示唆された。

7.3.4. エージングによる細孔構造制御

これまでの検討から、SCM-50-500 が最も大きな酸量を持つが、触媒濃度が高いためメソ孔を導入することが困難であった。そこで、乾燥後の RF ゲルを水溶液（アンモニア、塩酸）中で保存するエージング操作によるメソ孔導入を試みた。

乾燥前の RF ゲルをアンモニア中で保存した CMH の細孔構造を評価するため窒素吸着実験を行った。得られた窒素吸着等温線および得られた窒素吸着等温線に D-H 法を適用した結果をそれぞれ図 7-6 および図 7-7 示す。また、得られた吸着等温線を解析して得られた細孔構造の結果をまとめたものを表 7-2 に示す。アンモニアエージングによってメソ孔、ミクロ孔が共に発達したことが確認できた。ミクロ孔も増えたのは、材料を構成する粒子サイズが大きくなったことで乾燥の際の融着の影響によって失われるミクロ孔が減ったためと考えられる。しかし、エージング時間を 3 日より長くした場合でも細孔特性に大きな変化はなかった。また、一方向凍結後の RF ゲルはエージング中にゲルの一部がアンモニア水溶液に溶解するため、長時間エージングした試料では強度の低下が見られた。

続いて塩酸中でエージングを行った CMH の細孔構造を評価するため窒素吸着実験を行った。得られた窒素吸脱着等温線および得られた窒素吸着等温線に D-H 法を適用した結果を図 7-8、図 7-9 に示す。塩酸中でのエージングにより、表面積の増加（表 7-2）とアンモニア中でエージングした場合と比較して、CMH のメソ孔がより発達（図 7-7, 9）していた。また、エージングの進行に伴いより大きなメソ孔を導入できた（図 7-9）。さらに、塩酸エージングを用いることにより、細孔構造の発達が見られなかった 673 K で焼成して得られた CMH にもメソ孔が導入可能であることが判明した。

7.3.5. 触媒活性評価

酢酸とエタノールによるエステル化反応の結果をまとめたものを図 7-10 および表 7-3 に示す。硫酸および SCM-200-400 は反応開始から 1500 分以降ではほとんど転化率が変化しなかった（図 7-10）。これは、333 K における当エステル化反応の平衡転化率 SCM-200-673 は SCM-200-773 よりも表面積が低いにも関わらず、初期活性が約 3 倍高かった（表 7-3）。ここで、343 K における酢酸とエタノールのエステル化反応において、焼成温度が 723 K の場合に比べて 823 K で焼成したスルホ基固定化カーボン（セ

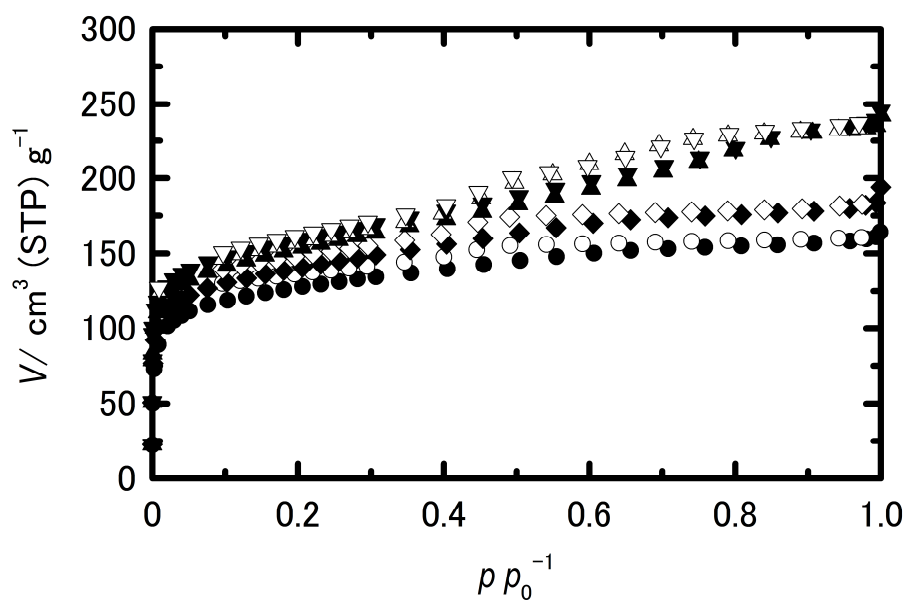


図 7-6 アンモニア中で 1 日 (●, ○), 2 日 (◆, ◇)
3 日 (▲, △), および 5 日 (▼, ▽) エージングした
CMH-50-773 の窒素吸脱着等温線
塗りつぶし: 吸着, 中抜き: 脱着

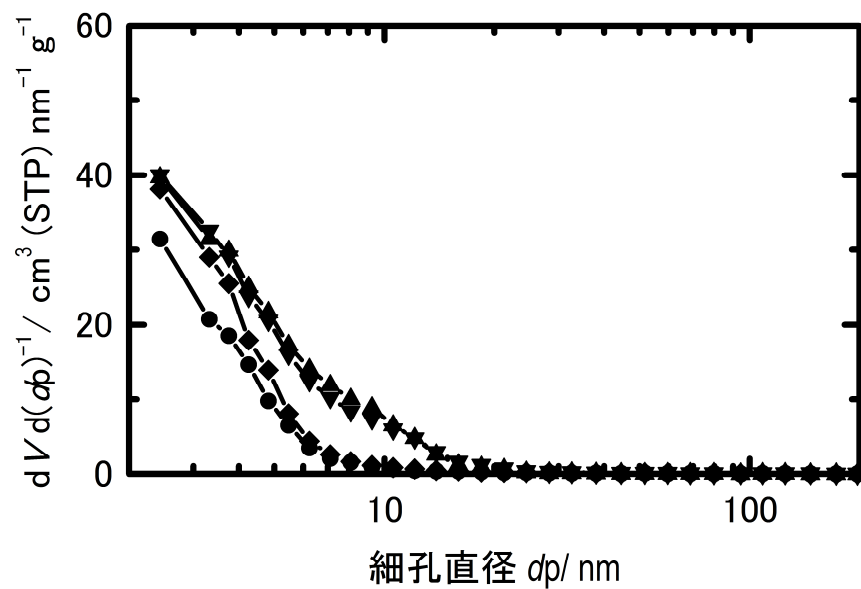


図 7-7 アンモニア中で 1 日 (●), 2 日 (◆)
3 日 (▲), および 5 日 (▼) エージングした
CMH-50-773 の DH プロット

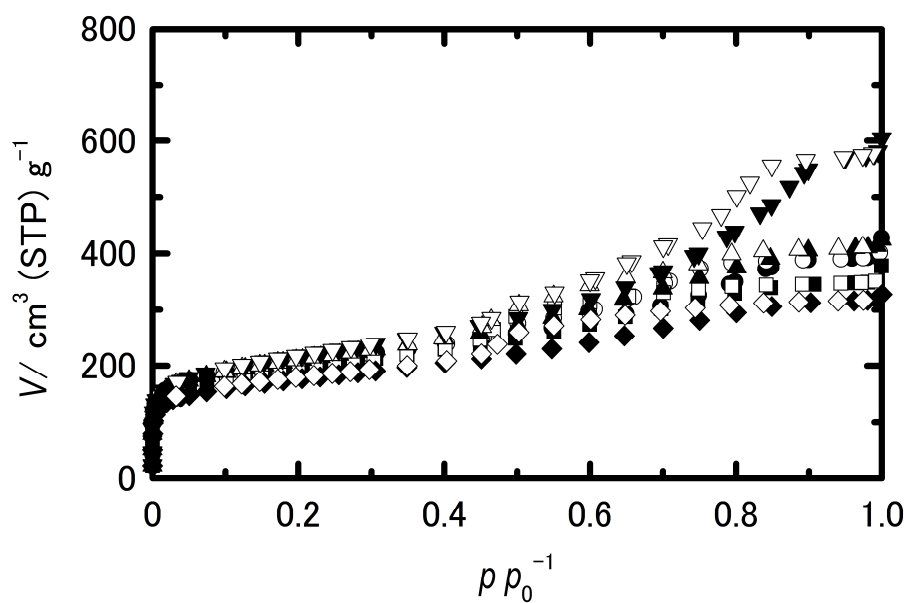


図 7-8 塩酸中で 1 日 (●, ○), 4 日 (■, □)
7 日 (▲, △), および 14 日 (▼, ▽) エージングした
CMH-50-773 および 4 日エージングした
CMH-50-673 (◆, ◇) の窒素吸脱着等温線
塗りつぶし：吸着, 中抜き：脱着

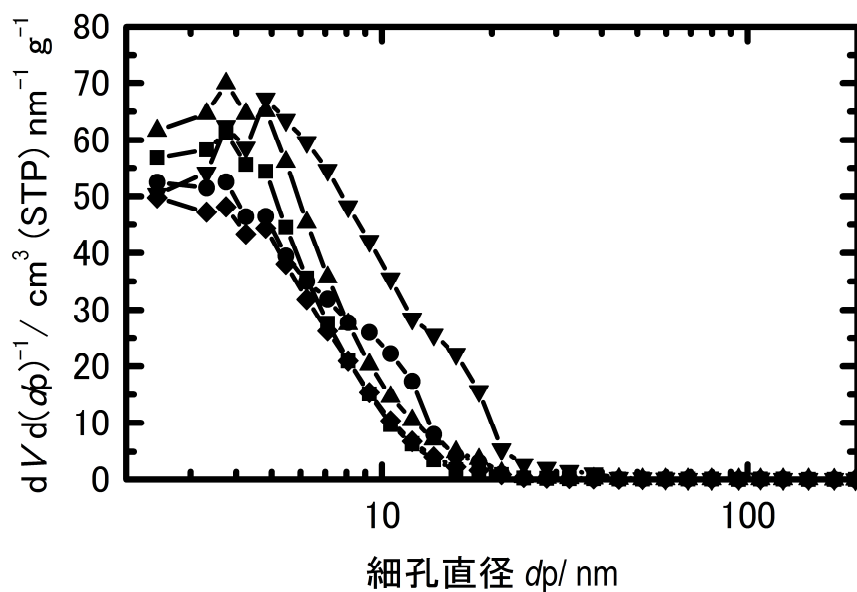


図 7-9 塩酸中で 1 日 (●), 4 日 (■), 7 日 (▲), 14 日 (▼)
エージングした CMH-50-773 および 4 日エージングした
CMH-50-673 (◆, ◇) の DPV プロット

表 7-2 各種エージングにより得られた CMH の細孔構造

試料 ^a	エージング 溶媒	エージング 期間 / day	表面積 ^b / m ² g ⁻¹	細孔容積	
				/ cm ³ g ⁻¹ V_{micro}^c	/ cm ³ g ⁻¹ V_{total}^d
CMH-50-773	NH ₃	1	466	0.158	0.245
CMH-50-773	NH ₃	2	517	0.164	0.278
CMH-50-773	NH ₃	3	562	0.142	0.359
CMH-50-773	NH ₃	5	583	0.161	0.364
CMH-50-773	HCl	1	740	0.106	0.604
CMH-50-773	HCl	4	710	0.095	0.536
CMH-50-773	HCl	7	750	0.088	0.632
CMH-50-773	HCl	14	780	0.079	0.881
CMH-50-673	HCl	4	640	0.115	0.487

^a CMH-x-y。x は R/C, y は焼成温度^b BET 法により算出^c α_s -plot 法により算出したミクロ孔容積^d 相対圧 0.95 の吸着量から算出した全細孔容積

ルコース由来)の単位活性点あたりの活性が10分の1以下に低下することが報告されている[16]。これらは、比較的低温で焼成して得られたスルホ基固定化カーボンはより高温で焼成して得られた場合と比較して、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水形官能基が比較的多く存在するため、試料内部に存在するスルホ基への反応物のアクセスが容易になったためであると考えられる[9,10]。

ここで、塩酸中でエージングを行った CMH を 673 K の低温で焼成した得られた SCM-50-673 を触媒として用いた結果、細孔構造が発達していない SCM-200-673 よりも約 1.2 倍初期活性が高かった (図 7-10)。これはメソ孔を導入することにより、より酸点へのアクセス性が向上したためであると考えられる。

続いて、塩酸エージングを行った塩酸中でエージングを行った SCM-50-673 を触媒に用いて 333 K における流通系での酢酸とエタノールのエステル化反応を行った。得られた結果をまとめたものを図 7-11 に示す。図より、触媒無添加の場合 (1%以下) に比べて SCM は非常に高い活性 (27.3%) を示し、反応終了までのターンオーバー数 (TON) は 1400 であり、流通系においても導入したスルホ基が当エステル化反応の酸触媒として機能することが確認できた。さらに、50 時間後もその活性がほとんど変

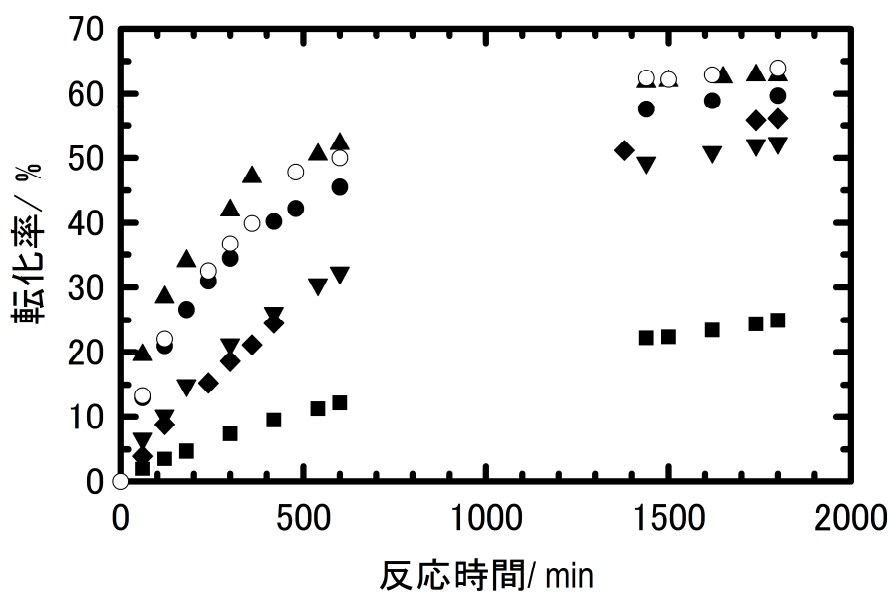


図 7-10 SCM-200-400 (●), SCM-200-500 (▼), 塩酸中でエージングした SCM-50-400 (○), 硫酸 (▲), Amberlyst-15 (◆) を触媒として用いた回分式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。

比較として触媒無添加の場合も行った (■)

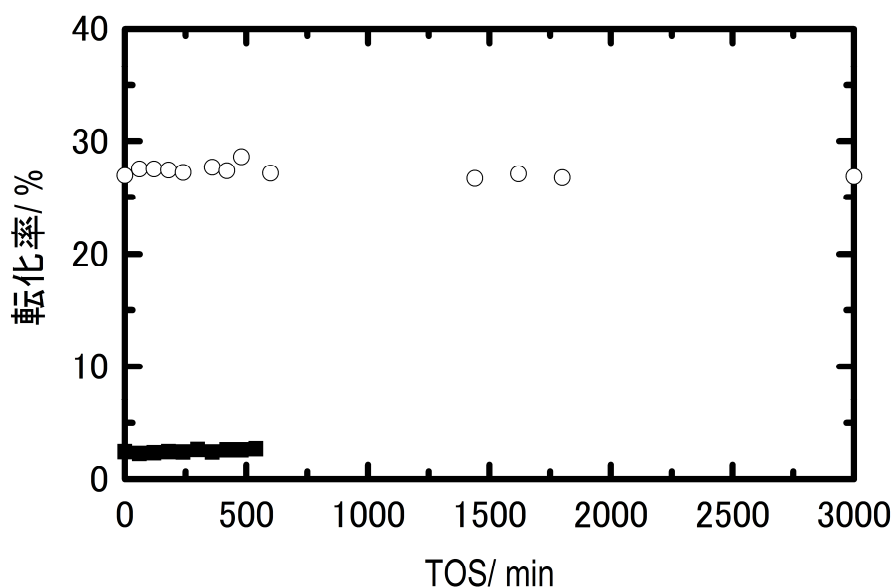


図 7-11 塩酸中でエージングした SCM-50-400 (○) を触媒として用いた流通式における酢酸とエタノールのエステル化反応 (333 K)。比較として触媒無添加の場合も行った (■)。LHSV = 1.2 h⁻¹

表 7-3 液相での酢酸とエステル化反応 (333 K) の結果

試料	表面積 / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	スルホ基量 / mmol g^{-1}	初期転化率 ^a / %
SCM-200-673	18	1.0	11.5
SCM-200-773	564	0.9	4.0
SCM-50-673 (HCl-4 days) ^b	640	1.1	13.3
Amberlyst-15	41	4.7	2.7
Sulfuric acid	-	19.8	19.5
触媒無添加	-	-	1.7

^a 60 min での転化率^b 塩酸中で 4 日間エージングを行った

わからないことを確認した。これらから、今回の条件では導入したスルホ基が反応系から脱離せず、酸触媒として有効に機能することが示唆された。以上より、SCM は流通系の反応の固体酸触媒として有用であると期待される。

7.4. 結言

本章では、炭素の前駆体として、レゾルシノールとホルムアルデヒドを合成して作製したレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルを利用して、スルホ基を固定化したマイクロハニカム状カーボン (SCM) の開発に成功した。炭素化の進行に伴い、773 K 以上で焼成した試料は $400 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 以上の表面積を持つが、673 K 以下での焼成では細孔がほとんど発達しなかった。また、原料組成を調整することにより、試料の細孔構造を制御可能であった。しかし、酢酸とエタノールのエステル化反応で見かけの触媒活性を評価したところ、773 K で焼成して得られた SCM の見かけの触媒活性は、細孔が発達していない 673 K で焼成した場合よりも低かった。そこで、マイクロハニカム構造を導入した試料を塩酸で処理したところ、673 K で焼成した場合にも細孔を導入できた。このようにして得られた SCM は、一般的に含水系の触媒として用いられる固体酸である Amberlyst-15 よりも 3 倍以上高い見かけの触媒活性を示した。さらに、この SCM は流通系における 333 K の酢酸とエタノールのエステル化反応において安定した

酸触媒として機能した。以上より，SCMは流通系の触媒として有用であると期待される。

7.5. 参考文献

- [1] M. Toda, A. Takagaki, M. Okumura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*. **438** (2005) 177–178.
- [2] M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, *Angewante Chemie Int. Ed.* **43** (2004) 2955–2958.
- [3] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.* **18** (2006) 3039–3045.
- [4] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J.N. Kondo, *Catal. Today*. **116** (2006) 151–156.
- [5] K. Nakajima, M. Hara, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (2007) 3725–3734.
- [6] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12787–12793.
- [7] M. Hara, *ChemSusChem*. **2** (2009) 129–135.
- [8] M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Langmuir*. **25** (2009) 5068–5075.
- [9] K. Nakajima, M. Okamura, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, S. Hayashi, M. Hara, *Chem. Mater.* **21** (2009) 186–193.
- [10] M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, *Catal. Letters*. **131** (2009) 242–249.
- [11] M. Hara, *Top. Catal.* **53** (2010) 805–810.
- [12] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Solid State Sci.* **12** (2010) 1029–1034.
- [13] M. Hara, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 601–607.
- [14] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, H. Kato, A. Tamura, H. Kondo, S. Yanagawa, S. Hayashi, M. Hara, *Microporous Mesoporous Mater.* **143** (2011) 443–450.
- [15] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *ChemSusChem*. **5** (2012) 1841–1846.
- [16] K. Fukuhara, K. Nakajima, M. Kitano, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *ChemSusChem*. **4** (2011) 778–784.
- [17] 原享和, 触媒. **51** (2009) 39–44.

- [18] K. Nakajima, M. Hara, *ACS Catal.* **2** (2012) 1296–1304.
- [19] S.A. Al - Muhtaseb, J.A. Ritter, *Adv. Mater.* **15** (2003) 101–114.
- [20] H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon, *Carbon.* **42** (2004) 899–901.
- [21] S.R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, K. Taniguchi, H. Tamon, *Carbon* **43** (2005) 1563–1565.
- [22] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala, *J. Non. Cryst. Solids.* **188** (1995) 226–234.
- [23] K.U. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77** (1998) 295–320.
- [24] M. Thommes, M. Sharon, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C.* **116** (2012) 18816–18823.
- [25] R.G. Holdich, “Fundamentals of Particle Technology,” Midland Information Technology and Publishing, UK, 2002.
- [26] N. Vervoort, P. Gzil, G. V Baron, G. Desmet, *Anal. Chem.* **75** (2003) 843–850.
- [27] N. Job, P. Pené, J. Marien, J.-P. Pirand, *Carbon.* **42** (2004) 619–628.
- [28] L.A. Blanchard, J.F. Brennecke, *Green Chem.* **3** (2001) 17–19.

第 3 部
マイクロハニカム状材料の
流通特性の評価

第 8 章

マイクロハニカム状材料の滞留時間分布

8.1. 緒言

反応物の成分が反応器内を留まる時間の分布である滞留時間分布（RTD）は反応成績に強く影響を与えるため[1,2]，工業反応において反応塔内の流体の挙動を評価する指標として広く用いられている[3]。ここで，理想的な押し出し流れ反応器（RFR）では反応器内での基質の RTD がシャープになることにより，基質の反応時間が均一となり，理想的な条件では反応を進行させることができる[4]。しかし，従来の反応器では PFR と同様のシャープな RTD とはならず，理想的な状態から大きくずれた状態となっていた。また円管内では，層流で流れる流体の速度分布は放物線を描くため，円管の滞留時間分布は粒子充填層反応器などに比べて広がる傾向にある。しかし，チャンネル径が小さい，かつ流速が遅い場合には，層流による速度分布に起因する基質の拡がりによる影響が分子拡散により軽減され，反応管内での基質の RTD がシャープになる[4]。このため，小さなチャンネル径を持つマイクロリアクターは反応器内での基質の RTD がシャープとなり，理想的な反応器である押し出し流れ反応器（PFR）に近い理想的な状態を達成できる[5]。

氷晶テンプレート法により作製したマイクロハニカム構造は，マイクロメートルサイズの直状の管が束になった構造をしていることがわかっている[6]。すなわち，マイクロハニカム状材料はマイクロ流路を持つため，マイクロリアクターと同様に理想的な PFR に近い理想的な流れを達成できると考えられる。

そこで本章では，代表的なマイクロハニカム状材料としてカーボン系のマイクロハニカム状材料を，流体としてエタノール，トレーサーとして酢酸エチルを用いて RTD の測定を試みた。そして，マイクロリアクターに近い構造を有する反応器や粒子を充填した反応器と比較することにより，マイクロハニカム状材料が流通式の反応に有利な流通特性を持つことを明らかにすることを目指した。

8.2. 実験

8.2.1. 試薬

マイクロハニカム状炭素系材料 (CMH) の作製のために使用した試薬であるレゾルシノール (98%), ホルムアルデヒド (37%), 炭酸ナトリウム (99.8%), *tert*-ブチルアルコール (TBA, 99%), 滞留時間分布 (RTD) 測定に用いたエタノール (99.9%), 酢酸エチル (99%) はすべて和光純薬株式会社から購入した。また, RTD の比較として用いたカーボン粒子の前駆体であるイオン交換樹脂 (Amberlite® IR120B H AG, 粒子径約 0.9 mm) はオルガノ株式会社から購入した。

8.2.2. 試料作製方法

CMH の前駆体にはレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルを用いた。典型的な試料は, レゾルシノールとホルムアルデヒド, および炭酸ナトリウム, 水を 1:2:0.02:61 となるように混合し, 100 mL のポリスチレン製のカップ (内径: 50 mm, 長さ: 72 mm) の中で攪拌した。得られた溶液をガラス管 (内径: 8 mm, 長さ: 50 mm) に移し, 完全に密閉した。その後, 303 K で加熱することによりゲル化を進行させた。ガラス管から取り出したゲルは, イオン交換水で数回洗浄した。得られた湿潤ゲルは, チューブ内に底から 4 cm ガラスビーズを入れたポリプロピレン製 (PP) チューブ (内径: 13 mm, 高さ: 125 mm) に入れて, ゲルが完全に浸かるまで PP チューブにイオン交換水を加えた。PP チューブ内のゲルは, 液体窒素を満たした冷媒槽 (77 K) へ定速モーターを用いて PP チューブの底から 6 cm h⁻¹ の一定速度で挿入することで凍結させた。PP チューブ内のゲルおよびイオン交換水が完全に凍結した後, PP チューブを冷媒槽から取り出し, 室温で解凍することにより PP チューブからゲルを取り出した。ゲルは TBA で満たしたガラス管 (内径: 24.7 mm, 長さ: 68.5 mm) の中に浸漬させて, ガラス管を 323 K で振盪させることにより, ゲル中の水を TBA へと置換した。置換をより進めるために, ゲルが浸漬している TBA を 2 日間で 3 回新しいものに換えた。TBA が常に凍結した状態で凍結乾燥を行うために, 溶媒置換後のゲルを 263 K の恒温槽で 4 時間凍結させてから, 恒温槽に入った状態で真空状態 (約 25 Pa) にすることで凍結乾燥させた。

乾燥後のモノリス状ゲルは円柱状の石英製反応器内で 773 K で焼成することにより炭素化を行った。焼成は窒素流通条件下 (100 mL min⁻¹) で行い, 反応器の温度は 10 K

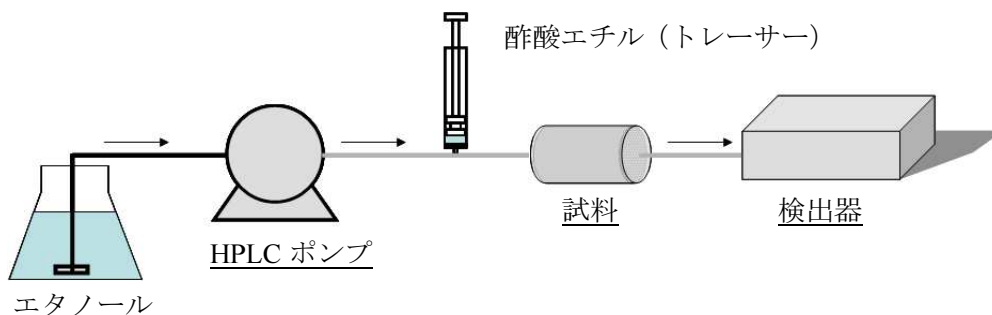


図 8-1 滞留時間分布 (RTD) 測定装置の概略

min^{-1} で 773 K まで昇温し、目的温度で 4 h 保持することにより行った。以後、炭素化した試料を CMH と記述する。

ここで、氷晶テンプレート法で作製可能なマイクロハニカム構造は、一方向凍結の条件（凍結温度、凍結速度）を変えることにより、ハニカムの壁の厚みと開口径を制御可能であることを明らかにしている[7,8]。そこで本章では、一方向凍結の冷媒へのゲルの入った PP チューブの冷媒中への挿入速度、および冷媒（液体窒素：77 K，エチレングリコール：193 K）を変えることにより、ハニカム開口径の異なる CMH も作製した。

8.2.3. 評価方法

試料のモルフォロジーを観察するために走査型電子顕微鏡（SEM, JSM-5410, 日本電子株式会社）で試料の断面を直接観察した。試料観察時の電圧は 30 kV，照射電流は 100 μA とした。試料の平均開口径は得られた断面 SEM 像を解析することにより算出した。

8.2.4. 滞留時間分布測定方法

試料に流体を通過させた際に生じる RTD は、トレーサー応答法の一つであるインパルス応答法を図 8-1 の測定装置を用いて評価した。典型的な方法として、高さ約 2 cm の試料を熱収縮チューブ（内径：100 mm）に固定化したものを反応器とし、HPLC ポンプ（PU-2080, 日本分光株式会社）を用いて 1 mL min^{-1} の流量のエタノールを反応器中に通過させた。トレーサーとして 20 μL の酢酸エチルをマニュアルインジェクター（7725i, 株式会社島津ジーエルシー）を用いてエタノールの流体中に導入した。酢酸

エチルを導入した瞬間をトレーサー導入時刻とし，導入した酢酸エチルは示差屈折率検出器（RID-10A，株式会社島津製作所）を用いて検出した。得られた信号[mV]を時間に対してプロットしたものを RTD 関数とした。RTD 測定の実験はすべて室温で行った。CMH と同程度の流路を有する管型反応器の RTD と CMH の RTD を比較するため，マイクロキャピラリー（ポリイミド被服シリカチューブ，内径：0.050 mm，外径：0.375 mm）を約 1 cm に切断し，切断したマイクロキャピラリーの流路が平衡になるように束ね，熱収縮チューブにより固定化した反応器（図 8-2）の RTD を測定した。以後，得られた反応器をマルチキャピラリーと記述する。また，粒子充填層反応器との比較のため，一部の CMH を約 1 mm のサイズに砕いたもの，およびイオン交換樹脂を窒素流通下（100 mL min⁻¹）773 K で 4 時間焼成したもの（直径約 400-500 μm）を充填した反応器の RTD を測定した。得られた反応器を今後，それぞれ PB-1，PB-2 と記述する。

得られる RTD 関数の面積の合計 A は以下の式（8-1）で表される[9]。

$$A = \int_0^{\infty} S(t)dt \cong \sum_i S_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \quad (8-1)$$

ここで， $S(t)$ はある時刻 t での信号の強度， M は導入したトレーサーの量に相当する信号強度の合計， v は流速である。上式より，得られる滞留時間は導入するトレーサーの量および流速に影響を受ける。これらの影響を避けるため，一般的に以下の式（8-2）で定義される E カーブを滞留時間分布関数として用いる。

$$E = \frac{S(t)}{M/v} \quad (8-2)$$

さらに，基質が反応器ないを滞留する時間の分布である平均滞留時間は，反応容器の大きさに影響を受ける。この平均滞留時間の変化により見かけの RTD が変化することから，本研究では得られた滞留時間分布曲線を規格化して比較を行った。具体的には，以下の式(8-3)により定義した無次元化した時間 θ を横軸に用い，式(8-4)で定義される規格化された滞留時間分布関数（ E_θ 曲線）を縦軸に用いて比較を行った。

$$\theta = t/\bar{t} \quad (8-3)$$

$$E_\theta = \bar{t}E \quad (8-4)$$

ここで， $\bar{t}$ は平均滞留時間[min]である。

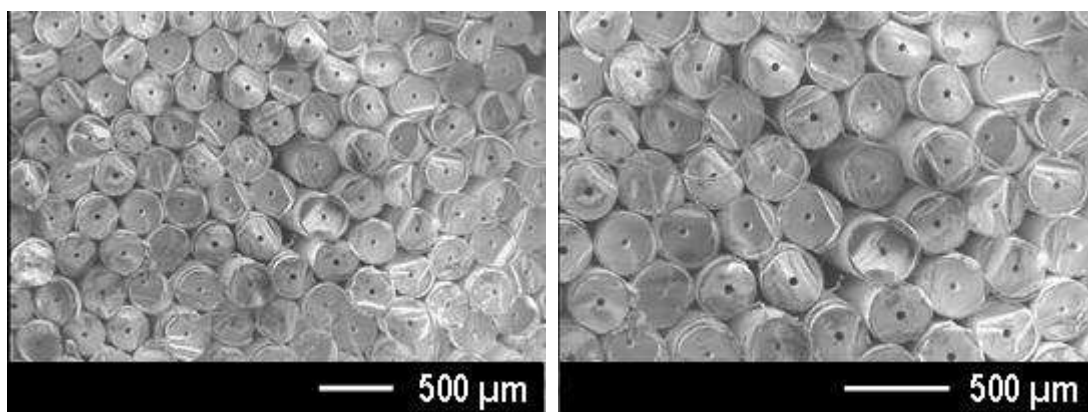


図 8-2 マルチキャピラリー（内径：50 μm ，外径：375 μm ）
の断面の SEM 像

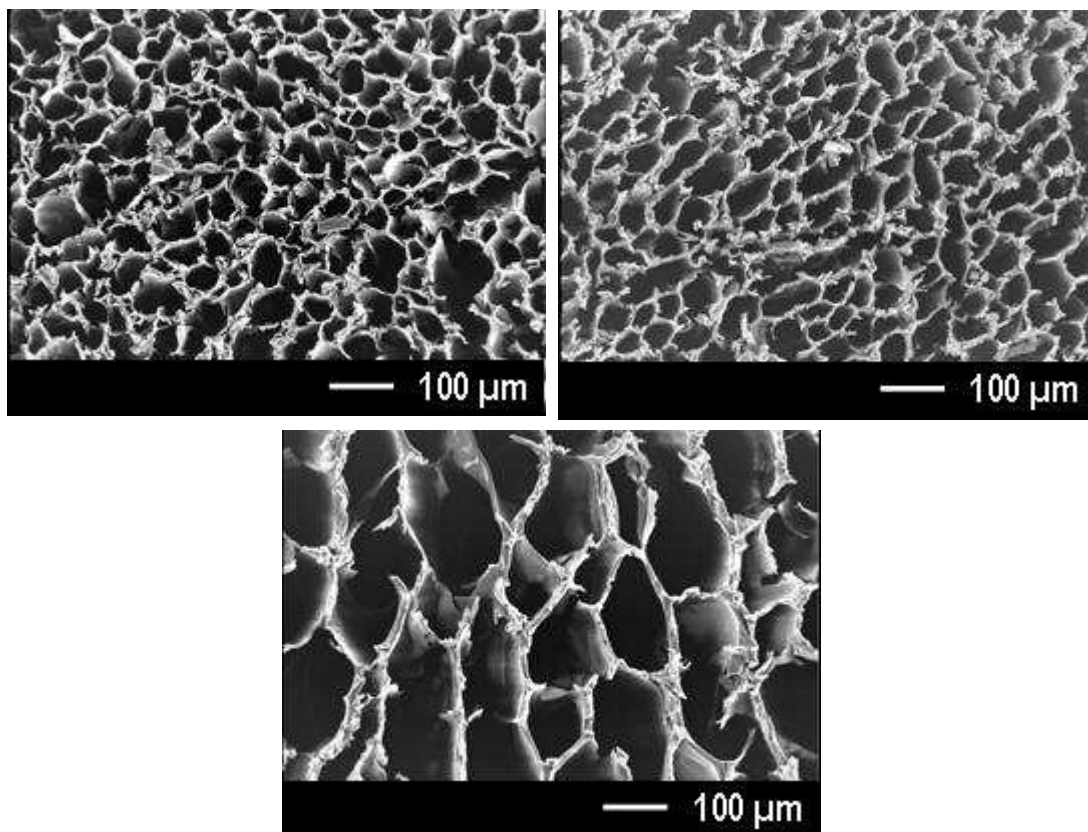


図 8-3 異なる一方向凍結条件で作製した CMH の断面の
SEM 像：（左）77 K， 200 mm h^{-1} ，（右）77 K， 40 mm h^{-1} ，
（下）193 K， 60 mm h^{-1} （一方向凍結温度，凍結速度）

表 8-1 得られた試料の開口径および RTD 測定の結果

試料	開口径	平均滞留時間	分散	
			RTD	E-curve
	/ μm	/ min	/ s^2	/ -
CMH-1	40 ^a	0.77	0.026	0.045
CMH-2	55 ^a	0.73	0.023	0.043
CMH-3	125 ^a	0.90	0.038	0.048
CMH-4	- ^b	1.17	0.068	0.050
マルチキャピラリー	50 ^c	0.78	0.048	0.063
PB-1 ^d	-	2.71	3.66	0.50
PB-2 ^e	245 ^f	2.18	4.15	0.87

^a SEM により算出した平均開口径

^b 開口径未算出

^c マルチキャピラリーの内径

^d CMH-4 を粉砕して得られた不定形粒子を，RTD を測定した CMH-4 と同じ重量になるようにして充填した粒子充填型反応器

^e Amberlite® IR 120 を焼成して得られた球状粒子（直径：約 400-500 μm ）を，CMH-3 と同じ充填体積になるようにして充填した粒子充填型反応器

^f 粒子径 450 μm の粒子を空隙率 0.45 で充填した場合の相当直径

8.3. 結果と考察

8.3.1. マイクロハニカム状材料の滞留時間分布

図 8-3 に一方向凍結の条件を変えて作製した CMH の断面の SEM 像を示す。得られた CMH がマイクロハニカム構造を持つことが確認できた。また，湿潤ゲルの一方向凍結速度，冷媒温度を変えることにより，ハニカムの開口径が変化していることが確認でき，得られた CMH の開口径はそれぞれ 40，55，125 μm であった。

マイクロハニカム状材料の開口径が CMH 内の基質の滞留時間分布に与える影響を検討するため，開口径が異なる CMH を固定化した反応器を用いて滞留時間分布を測定した結果を図 8-4 に示す。得られた RTD 関数は試料ごとに異なった。これは，試料の長さや径は試料ごとに差があるため，試料の体積が試料ごとに異なるためである。ここで，すべての CMH の RTD はテーリングがほとんどなく，PFR に近い流れが達成

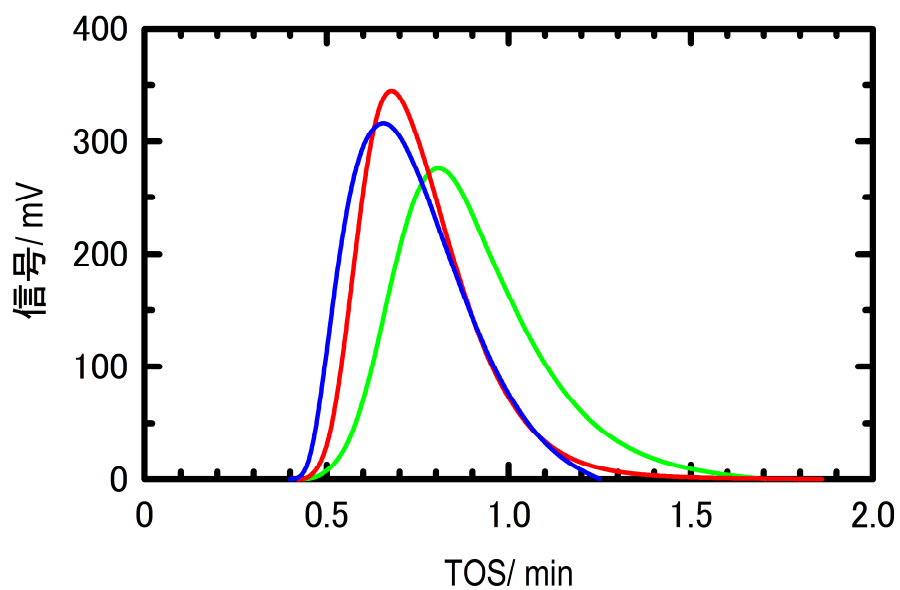


図 8-4 開口径が異なるマイクロハニカム状材料
CMH-1 (赤), CMH-2 (青), CMH-3 (緑) の滞留時間分布

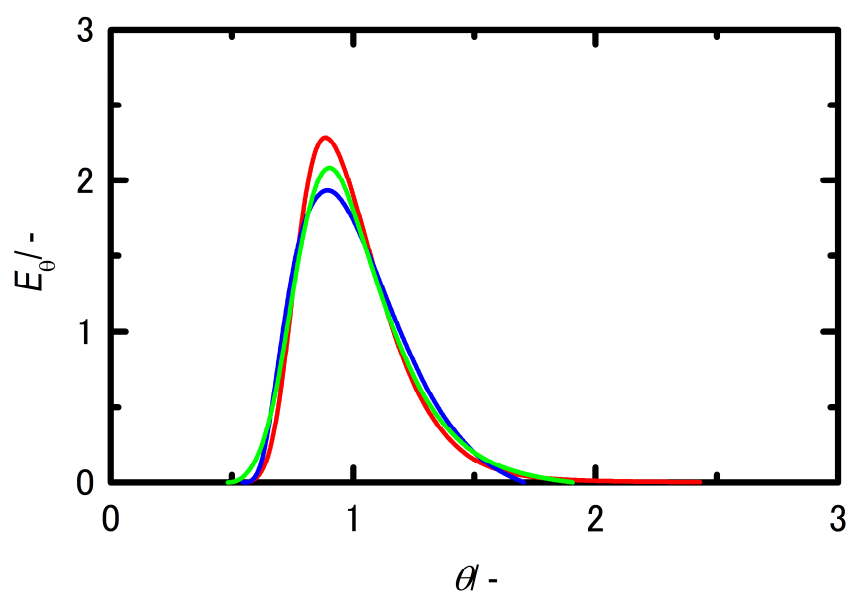


図 8-5 開口径が異なるマイクロハニカム状材料
CMH-1 (赤), CMH-2 (青), CMH-3 (緑) の E_θ 曲線

できていることを示唆するガウス分布に近い形状であった (図 8-4) [9-11]。これから、CMH の RTD はシャープであることが示唆された。また、異なる試料を用いて得られた結果を比較するために規格化して得られた E_θ 曲線を図 8-5 に、 E_θ 曲線から得られた分散を表 8-1 に示す。図 8-5 より、すべての CMH で θ が 1 付近にピークをもつ E_θ 曲線が得られることがわかり、得られた E_θ 曲線から得られた分散 σ_θ^2 は 0.045 ± 0.005 とその差は 10% 以下であった (表 8-1)。以上の結果から、CMH はハニカムの開口径に関わらず RTD がシャープとなることが示唆された。

8.3.2. マイクロハニカム状材料と管型反応器の滞留時間分布の比較

マイクロハニカム状材料の RTD とマイクロリアクター状の反応器の RTD を比較するため、理想的な直状流路をもつ反応器として内径 $50 \mu\text{m}$ のマイクロキャピラリーを束ねたマルチキャピラリーの RTD を測定した。ここで、キャピラリー間の空間も直状の流路として利用されると考えられる。このキャピラリー間の空間の相当直径は以下の式で表される[12]。

$$d_{3,\text{eq}} = \left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} - 1 \right) d_f \cong 0.103 d_f \quad (8-5)$$

$$d_{4,\text{eq}} = \left(\frac{4}{\pi} - 1 \right) d_f \cong 0.273 d_f \quad (8-6)$$

ここで、 $d_{3,\text{eq}}$ および $d_{4,\text{eq}}$ は、それぞれ 3 本および 4 本のキャピラリー間にできた空隙の相当直径であり、 d_f はキャピラリーの外径である。式(8-5)、(8-6)より、キャピラリー間の空間の相当直径は約 40 および $100 \mu\text{m}$ となり、得られたマルチキャピラリーは $40\text{-}100 \mu\text{m}$ の直状流路をもつと予想される。

得られた RTD を図 8-6 に、規格化した E_θ 曲線を図 8-7 に示す。また比較として、キャピラリーの内径と同程度の開口径を持つ CMH-2 の RTD および規格化した結果を同じ図に示した。図 8-6 より、マルチキャピラリーは、CMH の場合と比較して RTD の拡がりが大きかった。しかし規格化後は、どちらの場合も θ が 1.5-2.0 の間で導入した酢酸エチルが系外に排出され、同程度の高さの E_θ 曲線が得られた (図 8-7)。また、CMH の分散 σ_θ^2 はマルチキャピラリーに比べて約 3 分の 2 であった (表 8-1)。以上の結果から、CMH は多くのマイクロ流路が並列に並んだマイクロリアクターに近い構造を有するマルチキャピラリーと同等の、理想的な RTD を達成可能であることが示唆された。

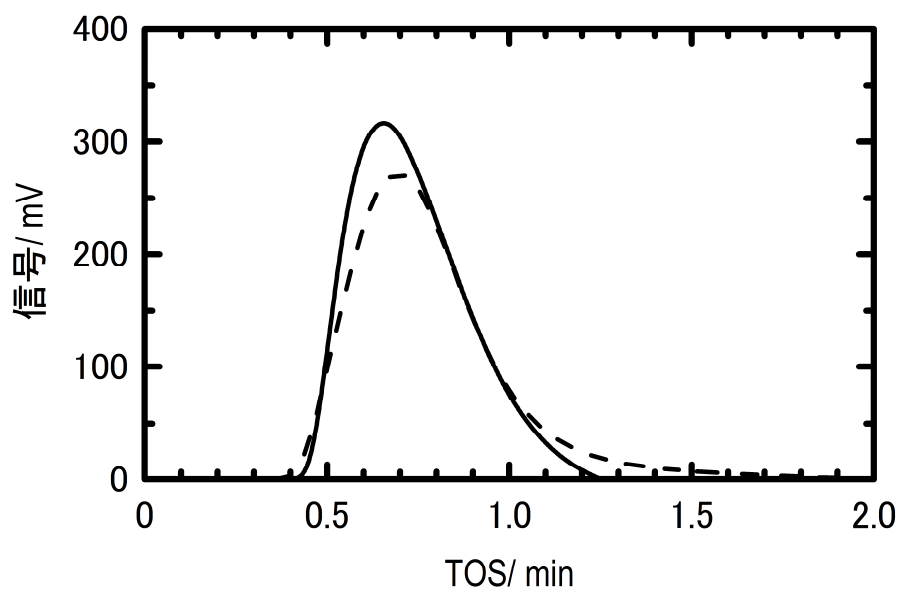


図 8-6 CMH-2 (実線) およびマルチキャピラリー (点線) の滞留時間分布

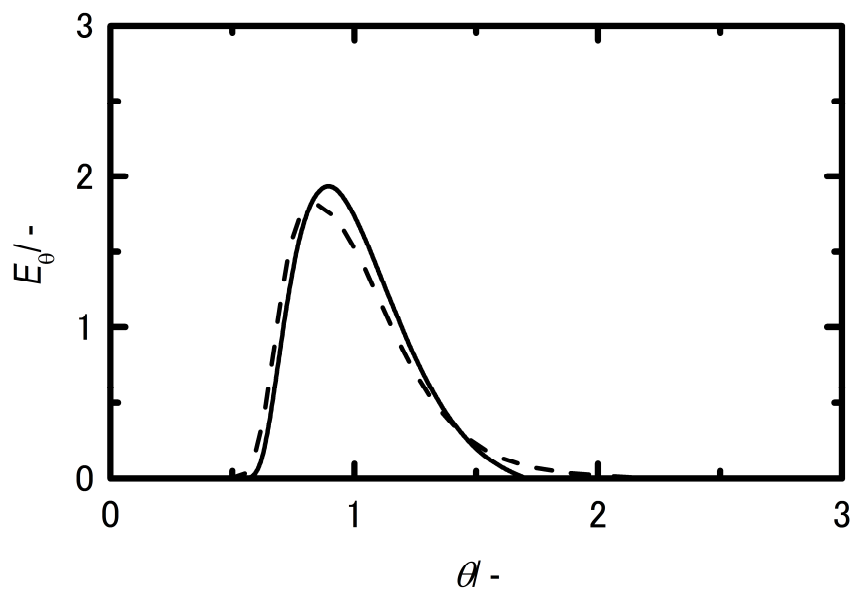


図 8-7 CMH-2 (実線) およびマルチキャピラリー (点線) の E_θ 曲線

8.3.3. マイクロハニカム状材料と粒子充填層反応器の滞留時間分布の比較

マイクロ流路をもつ反応器はランダムに粒子が充填された反応器と比較してシャープな RTD をもつため[13], マイクロハニカム状材料は粒子充填層反応器と比較してシャープな RTD になると期待される。そこで, マイクロハニカム状材料と粒子充填層反応器内を基質が通過する際に生じる RTD を比較し, 流通系の反応にマイクロハニカム状材料を用いる利点について検討した。

材料内の細孔構造の違いにより RTD に与える影響を除外するため, 得られた CMH を粉砕して得られた粒子を CMH と同重量になるように充填した反応器(PB-1)の RTD を測定した。得られた結果を図 8-8 に, 規格化した E_θ 曲線を図 8-9 に示す。図 8-8 より CMH-4 では約 2.5 分後までにすべての酢酸エチルが検出されていたのに対して, PB-1 では約 8 分後まで間酢酸エチルのピークが検出されており, PB-1 ではテーリングによる広がりが大きくなった。さらに規格化後の E_θ 曲線の分散 σ_θ^2 は, CMH と比較して 10 倍大きくなっていた。

先ほどの比較では, CMH を砕いて得られた粒子の形状や寸法が粒子ごとに大幅に異なる不定形な粒子であったため, 反応器に充填した際に粒子間の空間の形や径が不均一であったと考えられる。そこで, 反応器内の流路の径・形状が PB-1 よりも均一になると考えられる球状の炭素粒子を充填した反応器 (PB-2) と CMH-3 の RTD の比較を試みた。ここで, PB-2 には粒子の体積の合計が CMH-3 の体積と等しくなるように粒子を充填した。また, CMH-3 の RTD を, 流体抵抗が CMH-3 と同程度の粒子充填層の RTD と比較するため, 一般的な球状粒子充填層の充填率 (0.45) において CMH-3 程度の流体抵抗となる, 粒子径が 400-500 μm の球状炭素粒子を用いた。

得られた RTD を図 8-10 に, 規格化した E_θ 曲線を図 8-11 に示す。図 8-10 より CMH と PB-2 の酢酸エチルのピーク位置がほぼ一致した。また, CMH は約 2 分後にはトレーサーである酢酸エチルはほぼすべて検出されていたのに対して, PB-2 の RTD にはテーリングが見られ, 約 6 分まで酢酸エチルが検出されていた。これから, マイクロハニカム状に成型することにより基質の滞留時間の分布をシャープにできることが示唆された。ここで, PB-2 の E_θ 曲線は CMH の RTD よりもシャープであった(図 8-11)。しかし, ピークの位置が平均滞留時間から左にシフトしているため, 粒子充填層反応器の分散 σ_θ^2 は, CMH の約 18 倍大きかった (表 8-1)。以上より, CMH は球状の粒子を充填した反応器よりも滞留時間の分布がシャープになることが示唆された。シャープな RTD により反応を高選択率で進行できることから[14], 氷晶テンプレート法により作製したマイクロハニカム状材料は流通系の反応器として有用であると考えられる。

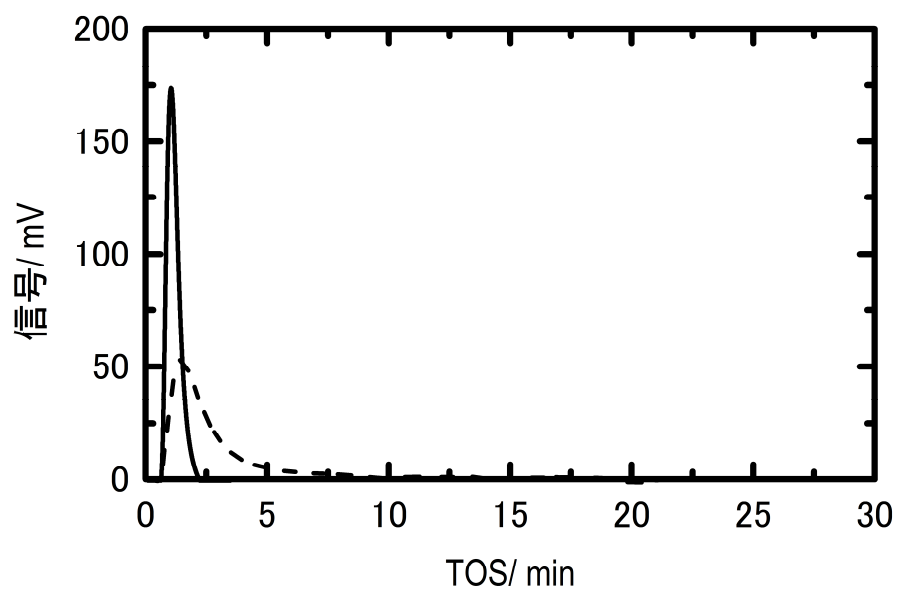


図 8-8 CMH-4（実線）および CMH を粉砕した粒子の
充填層（PB-1，点線）の滞留時間分布

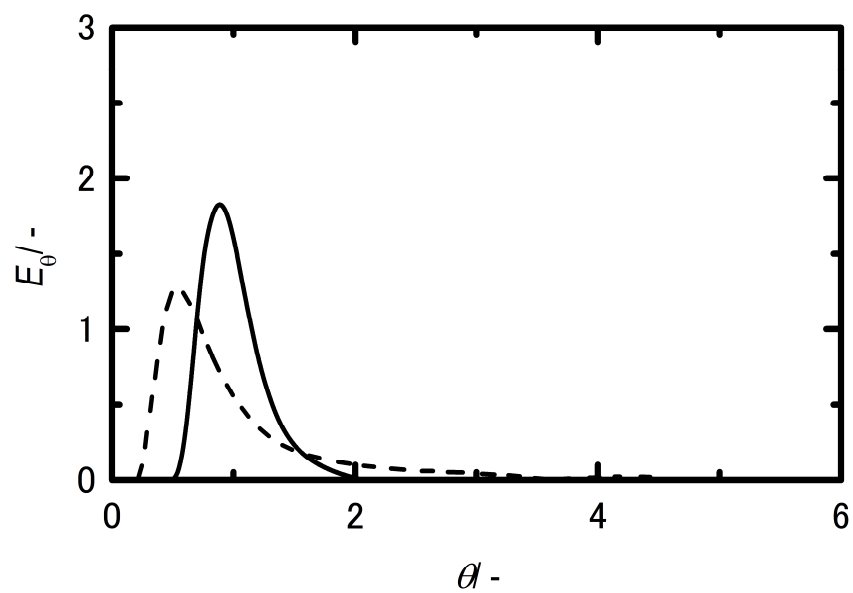


図 8-9 CMH-4（実線）および CMH を粉砕した粒子の
充填層（PB-1，点線）の E_{θ} 曲線

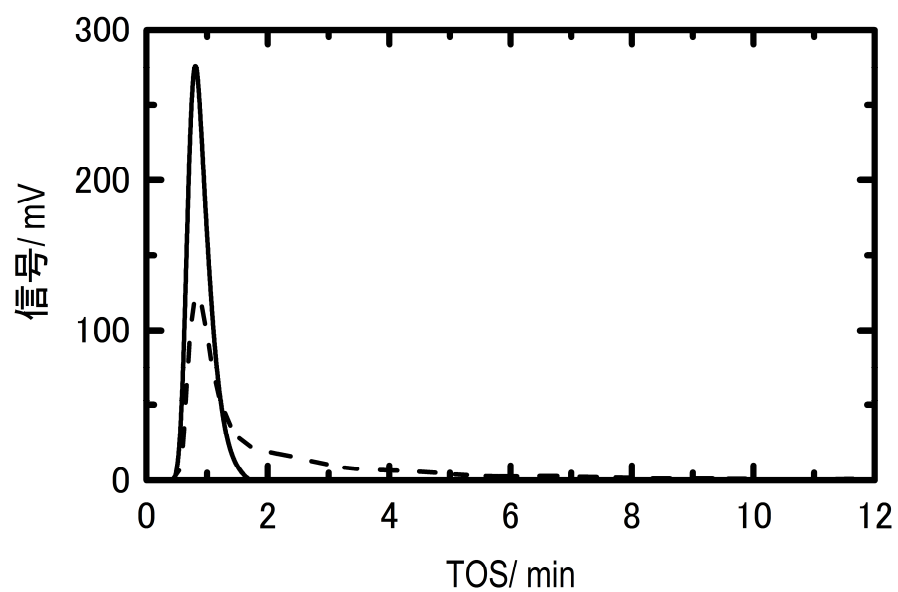


図 8-10 CMH-3（実線）および球状炭素粒子の
充填した反応器（PB-2，点線）の滞留時間分布

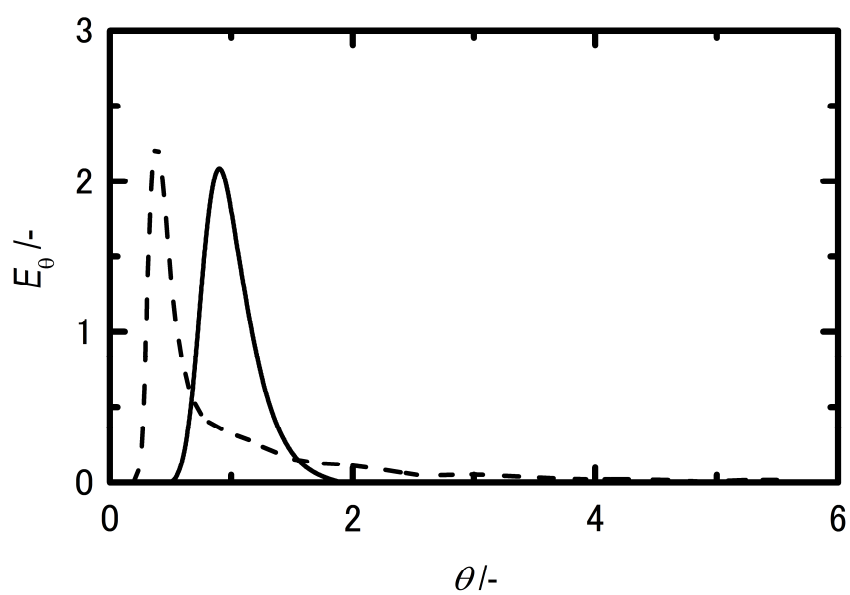


図 8-11 CMH-3（実線）および球状炭素粒子を
充填した反応器（PB-2，点線）の E_θ 曲線

8.4 結言

本章では、マイクロハニカム状材料内での流通特性を評価し、流通系の反応にマイクロハニカム状材料を用いる利点について検討した。マイクロハニカム状材料に流体を通過させて反応を行う際に、反応物の分子が反応器内に滞留する時間の分布 (RTD) は反応成績に影響を与えるため、トレーサーに酢酸エチルを用いてマイクロハニカム状材料の RTD を測定した。マイクロハニカム状材料はハニカムの開口径に関係なく理想的な流れが実現できるとされるマイクロリアクターと同様に、シャープな RTD となった。これにより、一般的な粒子充填カラムの RTD と比較して、マイクロハニカム状材料の RTD がシャープとなつことも確認された。以上より、マイクロハニカム状材料は流通系の反応においてに精密にコントロールされた状況で反応を進行させることが可能であることが明らかになった。

8.5. 参考文献

- [1] A. Cantu-Perez, S. Barrass, A. Gavriilidis, *Chem. Eng. J.* **160** (2010) 834–844.
- [2] T. Stief, U. Schygulla, H. Geider, O. Langer, E. Anurjew, J. Brandner, *Chem. Eng. J.* **135** (2008) S191–S198.
- [3] Y. Gao, F. Muzzio, M. Ierapetritou, *Powder Technol.* **228** (2012) 416–423.
- [4] C.H. Hornung, M.R. Mackley, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 3889–3902.
- [5] A. Rouge, B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 1419–1427.
- [6] S.R. Mukai, K. Mitani, S. Murata, H. Nishihara, H. Tamon, *Mater. Chem. Phys.* **123** (2010) 347–350.
- [7] S.R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, K. Taniguchi, H. Tamon, *Carbon.* **43** (2005) 1563–1565.
- [8] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.* **17** (2005) 683–689.
- [9] O. Levenspiel, “Chemical Reaction Engineering,” John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [10] R. Kulkarni, R. Natividad, J. Wood, E.H. Stitt, J.M. Winterbottom, *Catal. Today.* **105** (2005) 455–463.
- [11] M. Saber, T. Huu, C. Pham-Huu, D. Edouard, *Chem. Eng. J.* **185-186** (2012) 294–299.
- [12] L. Kiwi-Minsker, O. Wolfrath, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 4947–4953.

- [13] O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 5234–5239.
- [14] T.A. Nijhuis, M.T. Kreutzer, A.C.J. Romijn, F. Kapteijn, J. a. Moulijn, *Catal. Today.* **66** (2001) 157–165.

総括

固体酸はイオン交換反応や酸触媒反応に広く用いられている。通常固体酸は球状や円柱状などの粒子に成形され、カラム等の容器に充填して利用されるが、その際に粒子サイズが大きいと反応物が粒子内部まで拡散するのが困難となり、粒子全体を有効に利用できない。この問題は粒子サイズを小さくすることにより解決できるが、今度は容器内を流体が通過する際に大きな抵抗が生じる。つまり、粒子に成形した場合には固体酸の有効利用と流体に対する低い抵抗を両立させることができない。この問題は予め材料を内部の拡散距離が短く、流体に対する抵抗が低い形状に成形することにより解決できる。その理想的な構造の一つに、薄い壁から成るマイクロ流路が束になったような構造を有するマイクロハニカム構造があげられる。従来の技術では製造が困難であったこのマイクロハニカム構造は湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することにより容易に得られることが最近明らかとなった。そこで本論文ではこの手法を用いて固体酸をマイクロハニカム状に成型し、内部の拡散距離が短く、流体に対する抵抗が低い固体酸の開発を目指した。

第1部(第2, 3章)では、水が関与する反応で広く用いられているイオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。

第2章では、マイクロハニカム状の強酸性イオン交換樹脂の開発を試みた。レゾルシノールとベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸二ナトリウムおよびホルムアルデヒドを混合して得られる湿潤ゲルを一方向に凍結することにより、強酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することに成功した。樹脂内のすべてのイオン交換基を利用できる回分式で求めたイオン交換容量と、流体と接触した部分のみ利用できる流通式で求めたイオン交換容量が一致したことから、流通系においても導入したイオン交換基をすべて有効に利用できた。さらに、マイクロハニカム状に成型することにより、流通系で使用する際の性能の指標となるイオン交換帯が非常に短くなり、イオン交換樹脂を非常に効率よく利用できた。

第3章では、弱酸性イオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することを試みた。レゾルシン酸とホルムアルデヒドを用いて作製した湿潤ゲルを一方向に凍結することにより、マイクロハニカム状弱酸性イオン交換樹脂を得ることに成功した。第2章と同様に流通系の反応にも利用できるものの、今回は別の応用について検討した。ここ

で、金属イオンで交換した弱酸性イオン交換樹脂を炭素化することにより、金属が高分散に担持された炭素が得られることが報告されている。そこでこの方法により実際に作製を行ったところ、ニッケルを非常に高分散な状態で担持するマイクロハニカム状炭素が得られた。

第1部では、従来の固体酸であるイオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型することに成功したが、イオン交換樹脂自体の耐熱性はそれほど高くないため、得られた試料の利用範囲は限定される。そこで、第2部（第4～7章）では高温の環境でも利用が可能な無機系のマイクロハニカム状材料に酸性を示し、耐熱性がある活性種を固定化する方法によるマイクロハニカム状固体酸の開発を目指した。

第4章では、耐熱性が比較的高い Nafion 樹脂を多孔質なマイクロハニカム状シリカ (SMH) に固定化することで、マイクロハニカム状固体酸を得ることを試みた。この樹脂は内部の細孔が小さいために反応物の拡散が制限されるが、内部の拡散距離が短い 5～30 nm の微粒子を細孔が大きなシリカに固定できれば樹脂全体を有効に利用できると考えた。Nafion 樹脂の微粒子をシリカ湿潤ゲルに混合して一方向に凍結することにより Nafion 樹脂固定化 SMH (Nafion-SMH) が得られた。回分式の酢酸とエタノールのエステル化反応において、固定化した Nafion 樹脂はすべて酸触媒として利用でき、流通式のエステル化反応において基質の拡散が律速でない状態で反応が進行し、長時間活性が維持されることを示した。しかし、そのままの状態では担体の役割をしているシリカは反応物の分子サイズが大きい場合に拡散が困難なミクロ孔のみが発達していた。そこで活性種へのアクセス性を高めるため、乾燥前に酸や塩基で処理を行う従来の方法でシリカの細孔を大きくすることを試みたが、それでは Nafion 樹脂の脱離が顕著に起こることが判明した。そこで、一度乾燥させてシリカのネットワークを強固にした Nafion-SMH を同様に処理したところ、Nafion 樹脂の脱離を起こさずに、活性種へのアクセス性が高いマイクロハニカム状固体酸を得ることに成功した。

第5章では、耐熱性も比較的高く、水が関与する反応に高い活性を示すヘテロポリ酸 (HPA) を SMH に固定化したマイクロハニカム状固体酸の開発を試みた。HPA は極性溶媒に容易に溶けるため、通常は極性溶媒が関与する反応では固体酸として用いることができないが、SMH への包含により水に溶出しなければ含水系の反応に有用な触媒として利用可能となる。HPA を導入したシリカ湿潤ゲルを一方向に凍結したところ HPA 固定化 SMH が得られた。固定化された HPA はエタノール中では高い活性と安定性を示したが、水を含む系では SMH からの溶出が確認された。そこで、SMH に固定化された HPA の酸点の一部をセシウムにより部分的に中和して HPA の安定性を向上させたところ、水が関与する反応においても HPA が溶出せず安定した活性を示すようになった。

第6章では、SMHを担体に用い酸量が多いハニカム状固体酸の開発を試みた。通常シリカの表面にスルホ基等を固定化する場合、合成後に乾燥したシリカを用いて固定化操作を行うが、乾燥によりシリカの表面積が減少するため固定化可能な活性種の量は制限される。そこで、合成直後のSMHを乾燥させずに活性種を固定化すれば、より多くのスルホ基を固定化できると考えた。実際に乾燥前に活性種の固定化を行ったところ、乾燥後に行った場合よりも約1.8倍も多くのスルホ基をSMHに固定化することに成功した。

第7章では、シリカよりも化学的安定性が高い多孔質の炭素系材料にスルホ基を固定化することにより、安定性が高いマイクロハニカム状固体酸の開発を試みた。炭素前駆体として細孔構造の制御が容易なレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲルを用いた。得られた湿潤ゲルを一方向に凍結し、不活性雰囲気下での高温処理および硫酸処理により、酸点をもつマイクロハニカム状炭素系材料が得られたが、担体である炭素系材料中の細孔は主に反応物のアクセス性に制限があるミクロ孔であった。そこで酸で試料を処理し材料に大きな細孔を導入したところ、反応物の活性種へのアクセス性が高く安定性に優れたマイクロハニカム状固体酸を得ることに成功した。

第3部（第8章）では、マイクロハニカム状材料が流通式の反応に有利な流通特性を持つことを明らかにした。流通系において粒子を充填した反応器を用いて反応を実施する場合には、反応物の分子が反応器内に滞留する時間の分布(RTD)は広くなり、これは反応器内の流れが理想的な状態から大きくずれていることを示す。マイクロハニカム状材料のRTDを測定したところ、粒子を充填したカラムのものよりも非常にシャープな分布が得られ、理想的な流れが実現できるとされるマイクロリアクターと同様な分布であった。つまりマイクロハニカム状材料はマイクロリアクターのように精密にコントロールされた状況で反応を進行させることが可能であることが明らかになった。

本論文では、マイクロハニカム構造を有する固体酸が、通常の粒子充填層では実現困難な低い流体抵抗と短い拡散距離の両立の実現で、シャープなRTDを有することから流通式の反応において反応制御の観点から優れた性能を発揮する可能性を示した。また、このような利点を持つマイクロハニカム状固体酸は、湿潤ゲルを一方向に凍結することにより容易に製造でき、さらに、ハニカム壁に存在するミクロ/メソ孔を制御し、活性点へのアクセス性を向上できた。これらの特徴から、氷晶テンプレート法により作製されたマイクロハニカム状固体酸は、反応器として固体酸の性能を最大限に発揮することができ、また反応系に合わせた触媒の選定および細孔特性の制御が可能な理想的な固体酸型反応器として利用可能であると考えられる。

謝辞

本論文を作成するにあたり、ご多忙にもかかわらず、終始暖かい激励とご指導ご鞭撻を賜りました北海道大学大学院工学研究院 材料化学工学研究室の向井紳教授に心より厚く御礼申し上げます。向井教授には、五年間に渡る研究生生活の中で研究の手法や研究者としての姿勢、研究成果の表現手法など研究に関わるありとあらゆるご指導を賜り、また国内外での発表の機会など非常に貴重な体験させていただきましたことに、重ね重ね厚く御礼申し上げます。

本論文作成に当たり、北海道大学院工学研究院 化学システム工学研究室の増田隆夫教授には主査として、北海道大学触媒化学研究センター 物質変換化学研究部門の福岡淳教授、北海道大学大学院工学研究院 化学反応工学研究室の荒井正彦教授には副査として多くのご助言を頂きました。心より感謝致します。

知識不足である私に対して親切にかつ惜しみなく研究に関する知識と知恵を授けてくださり、貴重で適切な意見を賜りました北海道大学大学院工学研究院 材料化学工学研究室の辻俊郎准教授に深く感謝いたします。着任された当初から、終始明るく研究のイロハから論文作成、また研究に対する精神・哲学、私生活に関することまで多数のご助言を賜りました同研究室の荻野勲准教授に心より厚く御礼申し上げます。また、着任当初から研究に関わる様々な疑問に親切にご回答いただき、またご助言を賜りました同研究室の岩村振一郎助教に心より厚く御礼申し上げます。

本論文の内容に関する研究に直接携わり、また共に遂行して頂きました才気溢れる優秀な共同研究者の方々である、村上一博氏、妹尾元基氏、横山裕也氏、高橋峻平氏に心より御礼申し上げます。

研究室の後輩達の指導を共に行って頂きました増田隆信先輩に心より御礼申し上げます。

研究のみならず私生活においても多数のご助言を頂きました宮崎（旧姓：山田）泉氏に心より厚く御礼申し上げます。

また，研究室生活を共にし，研究活動から私生活に至るまで大変お世話になりました北海道大学大学院総合化学院総合化学専攻材料化学工学部門の皆様に心より感謝申し上げます。

また，研究を進めるにあたり，ご支援やご協力を頂きながら，ここにお名前を記すことが出来なかった多くの方々に深く感謝申し上げます。

また，本研究の一部は北海道大学グローバル COE プログラム「触媒が先導する物質科学イノベーション」における博士育成プログラム事業のご支援により実施されました。ここに記載し，御礼申し上げます。

最後になりましたが，大学院への進学を快諾し，学生生活を支えて下さいました両親，兄，妹に心より御礼申し上げます。

研究業績

原著論文

1. Shin R. Mukai, Yoshitaka Satoh, “Development of a Strong Acid Ion Exchange Resin with a Monolithic Microhoneycomb Structure Using the Ice Templating Method”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, pp. 10438-10441 (2010)
2. Shin R. Mukai, Kazuhiro Murakami, Masatoshi Hashimoto, Yoshitaka Satoh, ”Development of a Water Tolerant Solid Acid Catalyst with a Low Hydraulic Resistance Using the Ice Templating Method”, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 24, pp. 109-114 (2011)
3. Yoshitaka Satoh, Yuya Yokoyama, Isao Ogino, Shin R. Mukai, “Synthesis of Sulfonic Acid Functionalized Silica Honeycombs”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, pp. 15293-15297 (2013)
4. Kazuhiro Murakami, Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai, ” Synthesis of a Monolithic Carbon-Based Acid Catalyst with a Honeycomb Structure for Flow Reaction Systems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, pp. 15372-15376 (2013)

国際会議

5. Shin R. Mukai, Yoshitaka Satoh, “Development of a Strong Acid Ion Exchange with a Monolithic Microhoneycomb Structure Using the Ice Templating Method” 21st International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Philadelphia, USA, June (2010)
6. Shin R. Mukai, Kazuhiro Murakami, Yoshitaka Satoh, Masatoshi Hashimoto, “Properties of a Solid Acid Catalyst with a Monolithic Microhoneycomb Structure Synthesized Using the Ice Templating Method” 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Česká republika, October (2010)
7. Shin R. Mukai, Kazuhiro Murakami, Masatoshi Hashimoto, Yoshitaka

- Satoh, "Development of a Water Tolerant Solid Acid Catalyst with a Low Hydraulic Resistance Using the Ice Templating Method", ICEap10, Florence, Italy, May (2011)
8. Yoshitaka Satoh, Kazuhiro Murakami, Shin R. Mukai, "Controlling the Porous Properties of Silica Microhoneycombs Including Nafion[®] Nanoparticles Obtained through the Ice Templating Method", EuropaCat X, Glasgow, Scotland, August (2011)
 9. Yoshitaka Satoh, Shin R. Mukai, "Tuning the Hierarchical Pore Structure of Silica Microhoneycombs Synthesized Using the Ice Templating Method", The 9th International Conference on Separation Science and Technology, Cheju, Korea, November (2011)
 10. Yoshitaka Satoh, Yuichiro Miura, Isao Ogino, Shin R. Mukai, "Synthesis of Silica Microhoneycombs Including Nafion Nanoparticles via the Ice Templating Method", International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals, Hiroshima, Japan, July (2012)
 11. Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai, "Tuning the Hierarchical Pore Structure of Monolithic Silica Having Honeycomb Structure via the Ice Templating Method", The 6th International Conference on Multifunctional Materials and Application, Daejeon, Korea, November (2012)
 12. Isao Ogino, Yuki Miyoshi, Yoshitaka Sato, Shin R. Mukai, "Strengthening of Monolithic Silica with Microhoneycomb Synthesized using Ice Templating Method", The 6th International Conference on Multifunctional Materials and Application, Daejeon, Korea, November (2012)
 13. Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai, "Synthesis of Silica Microhoneycomb having a Hierarchical Pore Structure via Ice Templating Method and Post-Freezing Treatment", Nagoya Univ.-Tsinghua Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ. Joint Symposium, Okinawa, Japan, December (2012)
 14. Yoshitaka Satoh, Yuya Yokoyama, Isao Ogino, Shin R. Mukai, "Synthesis of Sulfonic Acid Functionalized Silica Microhoneycombs", 3rd North American Symposium on Chemical Reaction Engineering, Texas, USA, March (2013)
 15. Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai, "Synthesis of a Monolithic Catalyst of Nafion-Silica with a Low Hydraulic Resistance Using the Ice Templating Method", 7th international Symposium on Acid-Base Catalysis, Tokyo, Japan, May (2013)
 16. Yoshitaka Satoh, Yuki Miyoshi, Isao Ogino, Shin R. Mukai, "Strengthening of Silica Monolith Having Microhoneycomb Structure by Treatment with TEOS", HU-AGH Joint Symposium Sapporo, Japan, July (2013)
 17. Isao Ogino, Kazuhiro Murakami, Yoshitaka Satoh, Shin R. Mukai, "Synthesis of a

Monolithic Carbon-Based Acid Catalyst for Flow Reaction Systems”, HU-AGH Joint Symposium Sapporo, Japan, July (2013)

18. Yoshitaka Satoh, Shunpei Takahashi, Kazuhiro Murakami, Isao Ogino, Shin R. Mukai, “Fluid Property of a Monolith Having Honeycomb Structure Synthesized Using Ice Templating Method”, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Hokkaido, Japan, August (2013)
19. Yoshitaka Satoh, Shunpei Takahashi, Isao Ogino, Shin R. Mukai, “Residence Time Distribution of a Monolithic Microhoneycomb Structure Using Ice Templating Method”, Post-symposium of the 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Hokkaido, Japan, August (2013)

受賞歴

20. 平成 23 年 3 月 25 日 北海道大学大学院工学研究科より「大塚博先生記念賞」を受賞
21. 平成 24 年 12 月 20 日 Nagoya Univ.-Tsinghua Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ. Joint Symposium において, Toyota Motor Corporation より Best Poster Award を受賞
22. 平成 25 年 8 月 9 日 The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis において, ISHHC-16 Organizing Committee より Poster Prize を受賞