

# 一酸化炭素を原料とするシュウ酸合成プロセスの検討

本村, 紅稀  
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/6796223>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 修士, 修士  
バージョン :  
権利関係 :



# 修士論文

## 一酸化炭素を原料とするシュウ酸合成プロセスの検討

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻

材料理工学メジャー

化学反応工学分野

修士課程 2 年 本村 紅稀

指導教員 林 潤一郎 印

受理日 2023 年 2 月 7 日

## 目次

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. 緒言 .....                                                | 5  |
| 1.1 現代のエネルギー問題とカーボンニュートラルの関連 .....                         | 6  |
| 1.2 化石資源にとって代わる再生エネルギーの検討 .....                            | 7  |
| 1.3 太陽光発電の限界と CO <sub>2</sub> を分離回収、地中に貯留する技術である CCS の課題   | 7  |
| 1.4 CCS の代替となる IGCC コプロダクション .....                         | 8  |
| 1.5 シュウ酸の有用性 .....                                         | 9  |
| 1.6 工業的なシュウ酸合成法 .....                                      | 12 |
| 1.7 触媒担体（多孔質固体）の役割および担持方法 <sup>[23]</sup> .....            | 13 |
| 1.8 本研究の目的 .....                                           | 13 |
| 1.9 研究の概要 .....                                            | 14 |
| 2. ギ酸ナトリウム合成 .....                                         | 17 |
| 2.2 使用した試薬、試料 .....                                        | 18 |
| 2.3 試料調製 .....                                             | 18 |
| 2.4 試験方法 .....                                             | 18 |
| 2.4.1 ステンレス製反応器を用いた CO 流通加熱試験 .....                        | 19 |
| 2.4.2 NaOH の活性炭に対する担持効率確認試験 .....                          | 20 |
| 2.4.3 マッフル炉による NaOH（ペレット形）と HCOONa（顆粒）の共融点確認試験             | 21 |
| 2.4.4 マッフル炉による NaOH（顆粒）と HCOONa（顆粒）の共融点確認試験                | 23 |
| 2.4.5 NaOH（顆粒状）と (COONa) <sub>2</sub> （顆粒状）の融点降下による共融点確認試験 | 23 |
| 2.4.6 オートクレーブによる NaOH 顆粒と HCOONa 顆粒の共融温度での攪拌試験             | 23 |
| 2.4.7 高濃度 NaOH の加熱攪拌試験 .....                               | 25 |
| 2.4.8 NaOH（顆粒）単体の加熱攪拌試験 .....                              | 25 |
| 2.4.9 DSC（示差走査熱量計）を使用した試料の状態変化調査試験 .....                   | 26 |
| 2.5 生成物試料の分析方法 .....                                       | 26 |
| 2.5.1 HPLC による生成物固体の定性・定量分析 .....                          | 26 |
| 2.5.2 マイクロ GC によるガスの定性・定量分析 .....                          | 27 |
| 2.5.3 全有機炭素計（TOC）による有機塩・炭酸塩の定量分析 <sup>[25]</sup> .....     | 27 |

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.4 HPLC(イオンクロマトグラフ)による $\text{Na}^+$ の定性・定量分析                              | 28 |
| 2.5.5 質量分析計によるガスの定性・定量分析                                                      | 28 |
| 2.6 結果および考察                                                                   | 28 |
| 2.7 2 章まとめ                                                                    | 39 |
| 3.シュウ酸ナトリウム合成                                                                 | 40 |
| 3.1 実験方法                                                                      | 41 |
| 3.2 使用した試薬、試料                                                                 | 41 |
| 3.3 試験方法                                                                      | 41 |
| 3.3.1 $\text{HCOONa}$ (顆粒) とアルカリ金属塩の流通式加熱試験(林研究室で行われた先行研究)                    | 41 |
| 3.3.2 オートクレーブによる加圧下加熱試験                                                       | 42 |
| 3.3.3 マッフル炉による $\text{N}_2$ ガス流通式装置にガス分析装置を導入した試験                             | 43 |
| 3.3.4 マッフル炉による $\text{NaOH}$ (顆粒状) と $\text{HCOONa}$ (顆粒状) の急速昇温試験            | 43 |
| 3.3.5 マッフル炉による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (顆粒状) と $\text{HCOONa}$ (顆粒状) の急速昇温試験 | 44 |
| 3.3.6 電気炉による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (顆粒状) と $\text{HCOONa}$ (顆粒状) の急速昇温試験   | 44 |
| 3.4 生成物試料の分析方法                                                                | 46 |
| 3.4.1 HPLC による生成物固体の定性・定量分析                                                   | 46 |
| 3.4.2 マイクロ GC によるガスの定性・定量分析                                                   | 46 |
| 3.4.3 全有機炭素計 (TOC) による有機塩・炭酸塩の定量分析                                            | 46 |
| 3.5 結果および考察                                                                   | 46 |
| 3.6 3 章まとめ                                                                    | 56 |
| 4.シュウ酸合成                                                                      | 57 |
| 4.1 実験方法                                                                      | 58 |
| 4.2 使用した試薬                                                                    | 58 |
| 4.3 試料調製                                                                      | 58 |
| 4.4 試験方法                                                                      | 58 |
| 4.4.1 電圧固定試験によるシュウ酸ナトリウムの脱塩(体積を液面高さから測定)                                      | 60 |
| 4.4.2 電圧固定試験によるシュウ酸ナトリウムの脱塩(体積を溶液重量から測定)                                      | 62 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 4.4.3 電流固定試験によるシュウ酸ナトリウムの脱塩 .....                        | 63 |
| 4.5 生成物試料の分析方法 .....                                     | 64 |
| 4.5.1 HPLC による有機酸塩の定性・定量分析 .....                         | 64 |
| 4.5.2 HPLC(イオンクロマトグラフ)による Na <sup>+</sup> の定性・定量分析 ..... | 64 |
| 4.6 結果および考察.....                                         | 64 |
| 4.7 4 章まとめ.....                                          | 70 |
| 5.結言 .....                                               | 71 |
| 6.参考文献 .....                                             | 74 |
| 7.謝辞 .....                                               | 78 |

# 1. 緒言

### 1.1 現代のエネルギー問題とカーボンニュートラルの関連

日常生活や社会活動を維持していくためにはかかせないエネルギー。そのおおもとなるエネルギーは一次エネルギーと呼ばれ、これには石油や石炭、天然ガスなどの化石燃料や太陽光、風力、地熱、バイオマスなどの再生可能エネルギーが含まれる。2018 年時点の日本の一次エネルギーの構成の内訳は図 1.1 の総合エネルギー統計によると約 85.5 %を化石燃料に依存しており、そのほとんどを海外から輸入しているため、海外にエネルギー源を依存している。そのため国際情勢などに影響され、安定的にエネルギー源を確保できないという問題が考えられる。また化石燃料による二次エネルギーの生産は反応熱とともに二酸化炭素や窒素酸化物を排出するため地球温暖化や酸性雨などさまざまな環境問題を引き起こす原因となっている。このことから現代の化石燃料に依存したエネルギー社会において持続可能なエネルギーの生産技術を発展させることは、日本の安定したエネルギー源と地球の有限な資源の消費や環境問題の 3 つの観点からも重要である。そうした中で世界中で温室効果ガスの排出実質ゼロ(カーボンニュートラル)を目指す活動が活発化しており、産業革命以降の温度上昇を 1.5℃以内におさえるためには、2050 年までに温暖化ガスの実質排出量ゼロを達成する必要がある。

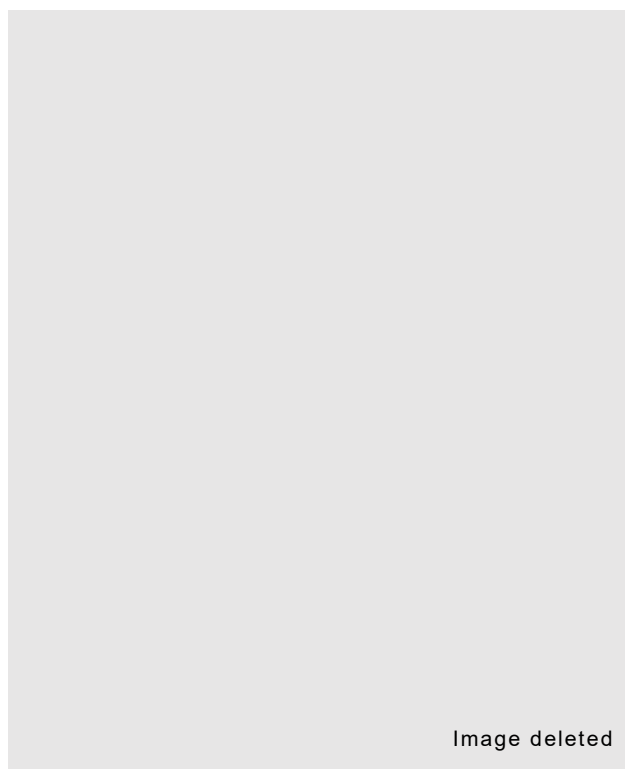


図 1.1.主要国の 1 次エネルギー構成<sup>[1]</sup>.

## 1.2 化石資源にとって代わる再生エネルギーの検討

前述したように、化石燃料をこの先、使用し続けることは資源消費量の限界に到達することに伴い、CO<sub>2</sub>を排出するという観点から環境問題に直結することを意味している。そのため、社会において低炭素化あるいは脱炭素化を検討する必要性がある。

現代社会において、低炭素化や脱炭素化を進めていこうという風潮の中、石炭は今も多く使われている。日本では超々臨界圧など温室効果ガスの排出量も比較的少ない高効率の案件に限定して石炭火力設備の輸出に対して、国際協力銀行の低融資による輸出コスト引き下げを行ってきたが、石炭利用そのものが温暖化ガス排出を長期間促すことに繋がるとイギリスやアメリカ等の国際社会から批判を受けてきた。国内の3大メガバンクは「石炭火力発電所の新規建設を資金使途とするファイナンスを原則行わない」として投融資の停止を行った事例もある。石炭利用によって発生してしまう二酸化炭素を分離回収し、地中に貯蔵するCCS技術は将来的に石炭を使用する場合、必要不可欠な条件になると思われる。

それに反して、再生可能エネルギーの利用に昨今は注目が集まっている。再生可能エネルギーとは太陽光や地熱、風や水など自然界に存在している資源を利用するエネルギーのことである。石炭とは異なり、自然の中にあるエネルギーを利用することで、エネルギー資源が枯渇しないことが特徴だ。最近では、再生可能エネルギーに由来する電力の低価格化が世界的に進んでおり、石炭や石油、天然ガスなどの化石資源の利用を早急にやめ、再生可能エネルギーのみでエネルギーを賄うことができないか世界各国でぎろんがなされている。エネルギー需給の長期的な構造変化を考えなければならぬ私たちは短期で対応できる発電部門や産業部門における二酸化炭素排出量削減に関連する石炭利用技術開発を検討しなければならない。

## 1.3 太陽光発電の限界とCO<sub>2</sub>を分離回収、地中に貯留する技術であるCCSの課題

1.2の背景を踏まえ、まず、日本の一次エネルギー供給、最終エネルギー消費の現状をベースとして、それらを太陽光発電（再生可能エネルギー）のみによって賄うことを仮定した場合、24,800km<sup>2</sup>（宅地面積の1.6倍）の土地面積が必要になる。今後、高度情報化に伴う電力消費量が増加すると考えると電力消費デバイスの効率化による電力の削減は期待できない。この面積は、九州圏から鹿児島県および沖縄県を除いた面積にほぼ等しい。この面積を考慮すると太陽光発電+蓄電のみで日本のエネルギー消費を賄うのは困難である。再生エネルギーのみでは最終消費エネルギーを賄うことは困難である場合、この先、しばらくはCO<sub>2</sub>の発生を伴う化石資源を使用することになる。そこでCO<sub>2</sub>の発生が不可避である発電等とCCSの組み合わせはカーボンニュートラル炭素資源転換の期待のシステムを開発できる可能性がある。CCSの実用化には、プロセスから排出されるCO<sub>2</sub>の分離・回収よりもその後の輸送と地下貯留を実現できるかどうかが問題である。世界規模で見れば、地層の潜在的なCO<sub>2</sub>貯留容量は人為的CO<sub>2</sub>を当面の間貯留し続けるのに十分であり、貯留容量は制約でないと考えられる<sup>[2]</sup>。しかし、日本のように、帯水層にCO<sub>2</sub>を圧入、貯留する方式では投資コストを回収できない国も少なからずある。分離回収したCO<sub>2</sub>を液化して海外の受入地に輸送する場合はCO<sub>2</sub>の国際取引に由来する経済的・政治的リスクが生じることもあるからだ。CO<sub>2</sub>の国際取引は社会全体のCO<sub>2</sub>排出量を望ましい水準に調整する制度である。日本のように工業が発達してい



る国では、二酸化炭素の排出される量が莫大になる。それと比較して二酸化炭素を排出していない国にその国の限度を超えて排出した CO<sub>2</sub> を許可証にもとづいて引き受けてもらうのだ。しかし、国家間の取引において許可証の価格が低迷しているなどの問題から国際問題になっている。

#### 1.4 CCS の代替となる IGCC コプロダクション

1.3 で CCS の利用によって発生する問題について取り上げた。そのようなことより CCS の代替となる策を検討する必要がある。そこで CCS の代替となり得るのは、石炭から電力と「地上で貯留可能な固体あるいは液体」を生産する案（技術）である。その中で有望と考えるコプロダクションは従来からある IGCC コプロダクション（電力と合成ガスあるいはそれに由来する化学品の併産）の原理を革新したもので、Super IGFC の概念（脱燃焼および FC 排熱による吸熱的ガス化駆動）に沿ったものであるコプロダクションの概念図を図 1.2 に示す。IGFC は、CO<sub>2</sub> 分離回収と燃料電池（FC）を組み込んだシステムの実証試験<sup>[3]</sup>が準備段階にある。



図 1.2.コプロダクションシステム(改質剤:水蒸気)の概念図<sup>[4]</sup>.

コプロダクションは、石炭あるいは他の炭素資源の吸熱的ガス化（改質）、燃料電池（発電・熱供給）、シフト反応、ガス分離および合成ガス転換の五つの主要プロセスからなる。以下にそれぞれの反応における反応式を示す。

- ・改質ガス化反応  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
- ・燃料電池  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- ・水性シフト反応  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

本研究はこのうち、合成ガス転換反応器のプロセスを開発している研究である。断熱系を仮定したシステムの数値シミュレーション結果を図 1.3 に示す。原料はメタンである。図中の各直線の右端は、FC の発電効率（消費される H<sub>2</sub> の LHV 基準）を 60%とした場合に相当し、改質剤（水蒸気および CO<sub>2</sub>）によって発電効率が異なる（表 1.1）。表 1.1 は燃料電池の発電効率（基準は消費した水素の LHV）が 60%の場合を示している。コプロダクションは、生産する化学品が酸素リッチ・水素プア

であるほど同じ発電効率における化学品収率が高くなる。特にシュウ酸（以後 OA と称す）を生産する場合、その収率が 1 を超えていることよりカーボンネガティブ発電の可能性がある。なぜならば、外部から CO<sub>2</sub> を正味で取り込んで有機物化する発電だからだ。オレフィンを合成する場合は、原料炭素の一部をそれに転換するに過ぎないものの、基幹化合物を電力とともに生産できるアドバンテージがある。

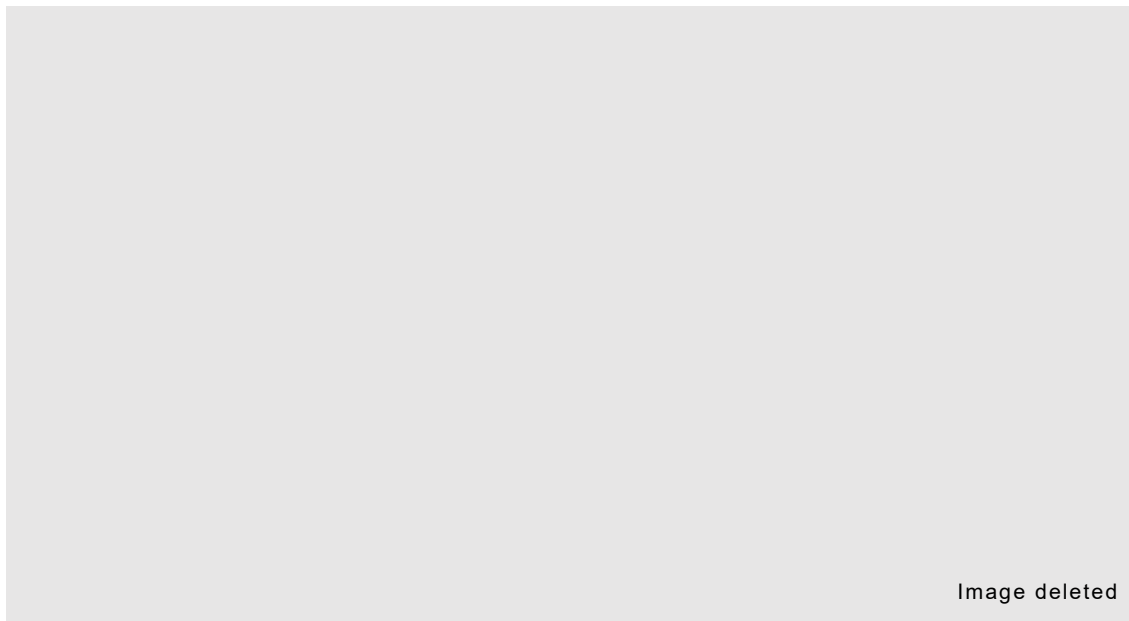


図 1.3.コプロダクションの発電効率と二次炭素資源の炭素基準収率の関係<sup>[5]</sup>.

### 1.5 シュウ酸の有用性

1.4 で記述したように OA は水素プア、酸素リッチの有機物である。そのため、図 1.4 に示すように CO<sub>2</sub>, CO から合成可能な有機物のなかで合成に必要とする H<sub>2</sub>/CO あるいは H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 比が最も小さな化合物である。CO あるいは CO<sub>2</sub> からの合成に必要な水素量が（他の有機物よりも）圧倒的に少ない性質は外部から CO<sub>2</sub> を取りこむカーボンネガティブ型の発電を実現できる可能性があり、故にガス化を経由する有機化合物の製造あるいは電力とのコプロダクションにおいて CO<sub>2</sub> 排出量を最小化あるいはネガティブにできる。

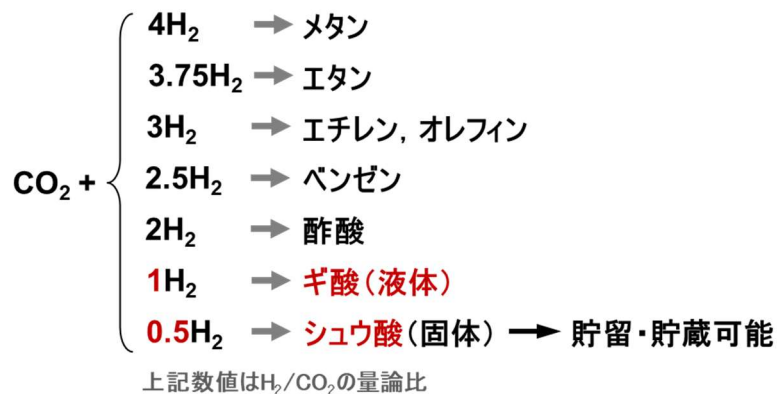


図 1.4. 各有機物の CO<sub>2</sub> からの合成に必要な水素.

図 1.5 に示すように OA はギ酸塩、プロピレン、エタンジオール、グルコース  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  などの多様なリソースから製造できることも注目されている。反対にその還元によってグリオキシル酸、グリコール酸、グリオキザール、グリコールアルデヒド、エタンジオールへと逐次的に変換され、それぞれから多様な有機化合物に誘導できる。そのため、OA は多様な含酸素有機物のプラットフォームとして期待される。

シュウ酸は多様なリソースから製造可能である。

シュウ酸は多くの含酸素化合物に誘導可能。  
C2プラットフォームとして市場の拡大が期待されている。

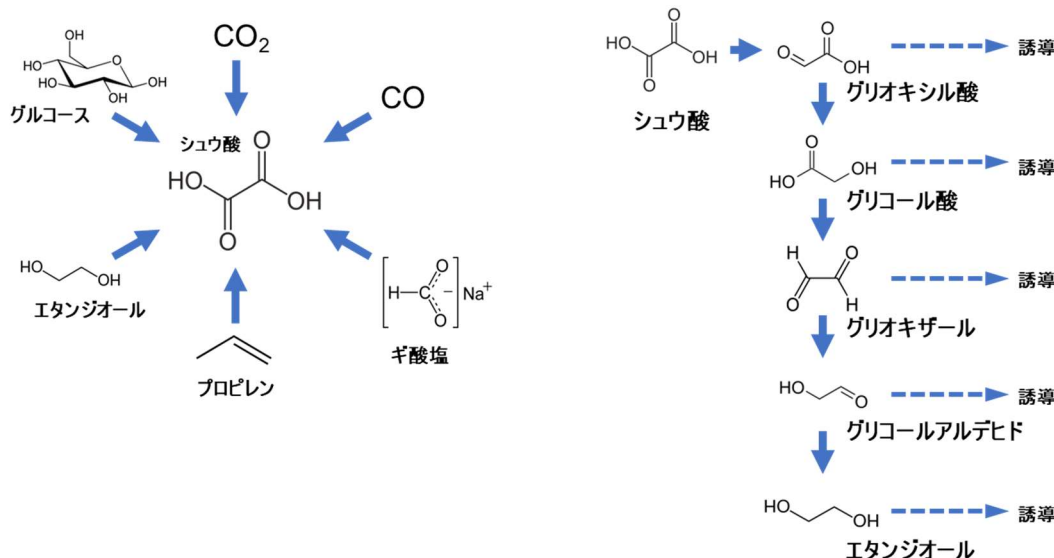


図 1.5.OA の多様な製造経路<sup>[6]</sup>.

OA 単体の使用例を、以下に示した。<sup>[7]</sup>

|       |                                                                                        |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 食品    | → 水飴・ぶどう糖の製造、植物油の精製、食品添加剤                                                              |
| 金属処理  | → 化学研磨・ピッキング(酸洗浄)、車両・船舶洗浄、ラジエーター洗浄(除錆・脱スケール効果)、ステンレス鋼の冷間引抜用潤滑剤、アルマイト製造、稀土類の精製、電子材料向け原料 |
| 医薬品   | → 持続性サルファ剤・シュウ酸セリウム・アミノ酸製剤・ $\alpha$ -ケト酸等の製造                                          |
| 繊維・皮革 | → 染料・色素の製造、染色用、漂白剤、皮なめし                                                                |
| 環境    | → メッキ混合スラッジの処理、消臭剤(対アミン・アンモニア系物質)、排水処理用脱水機フィルター洗浄                                      |
| 化学    | → 耐火レンガ製造、フェノール樹脂触媒、グリセリン及びビステアリン酸精製、ジエステル原料                                           |

このように様々な業界で OA は使用されているのだ。さらに OA は鉄鋼生産にも利用できることを本研究室の研究<sup>[8]</sup>から報告されている。鉄鋼は現代社会に欠かせない素材である。2018 年には 1.71Gt であった生産量が 2019 年はそこから 3.9% 増加し、1.775Gt になっている<sup>[9]</sup>。製鉄業は最もエネルギーが集約的になっている産業であると同時に化石燃料を使用して製鉄を行うため、地球温暖化の原因になっている  $\text{CO}_2$  が多く排出される<sup>[10]–[15]</sup>。当面の間は鉄鉱石還元による製鉄が必要不可欠であるため<sup>[16]</sup>、先行研究では  $\text{CO}_2$  から OA を合成するプロセスを確立している。また、OA を製鉄プロセスに利用することで環境に配慮した製鉄方法を確立した。プロセスを図 1.6 に示した。鉄鉱石からシュウ酸で鉄を溶解し<sup>[17]–[21]</sup>、シュウ酸鉄水溶液を得る。次にシュウ酸  $\text{Fe(III)}$  を太陽光によって光還元しシュウ酸  $\text{Fe(II)}$  を生成する。生成物を固体として沈殿させ、さらに熱分解してシュウ酸  $\text{Fe(II)}$  を生成するという一連の反応を行う。最後にシュウ酸  $\text{Fe(II)}$  の金属鉄への還元を行い還元鉄を得るのだ。このように OA とシュウ酸鉄の化学的性質を利用することで、低温で高品質の鉄を生産

することができる。また、製鉄時に発生する炭素酸化物を回収して OA を合成することで OA を再利用することができるプロセスなのだ。

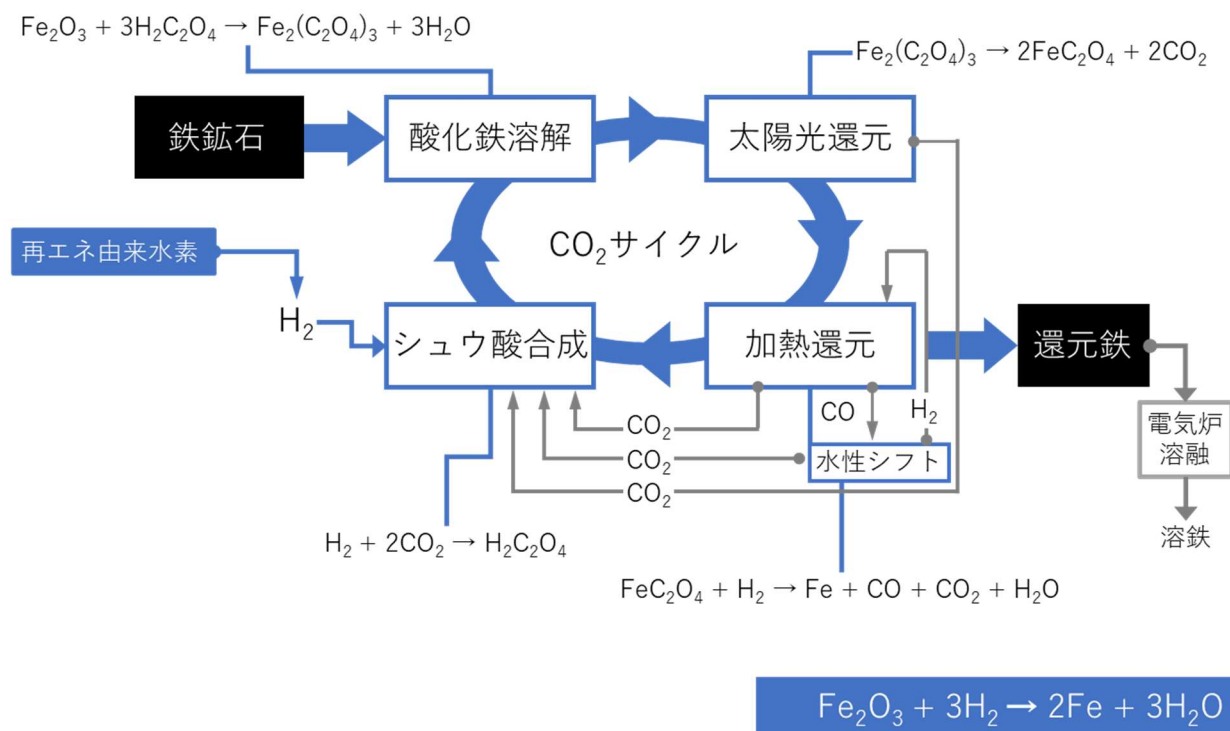


図 1.6. CO<sub>2</sub> をメディアとする還元鉄製造<sup>[8]</sup>.

アムステル大学の Schuler ら<sup>[6]</sup>による (図 1.7) と、バイオマス、CO<sub>2</sub>、廃棄物を統合的に変換できるガス化の主成分は H<sub>2</sub> と CO であることが報告されている。そのため、本研究では CO からの合成ルートに着目した。本研究では電力と化学品を生産するコプロダクションで CO を地上で貯留・利用可能な OA と水素に転換するプロセスを検討した。

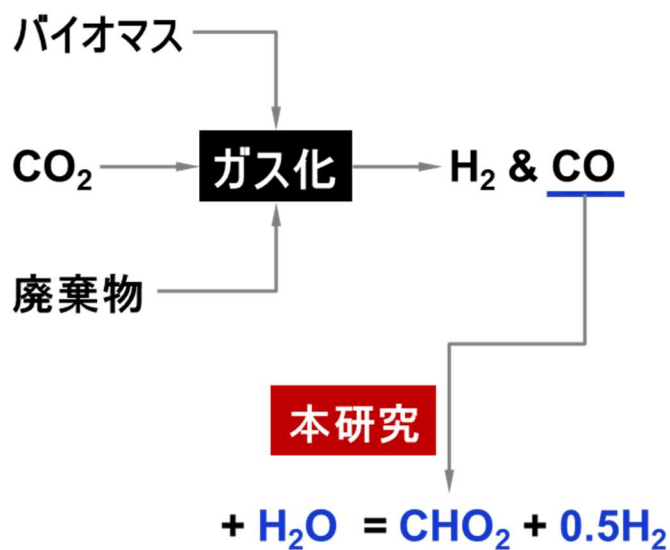


図 1.7. ガス化に必要な物質の経路図<sup>[3]</sup>.

## 1.6 工業的なシュウ酸合成法

OA を連続的かつ大量生産するための工業的プロセスは各国で開発されており、その国々の原料事情によって種々の合成法が採用されていた。各国によって発明されたシュウ酸合成方法を表 1.3 に示した。<sup>[22]</sup>

表 1.3.シュウ酸合成法および生産量(1978) <sup>[22]</sup>.

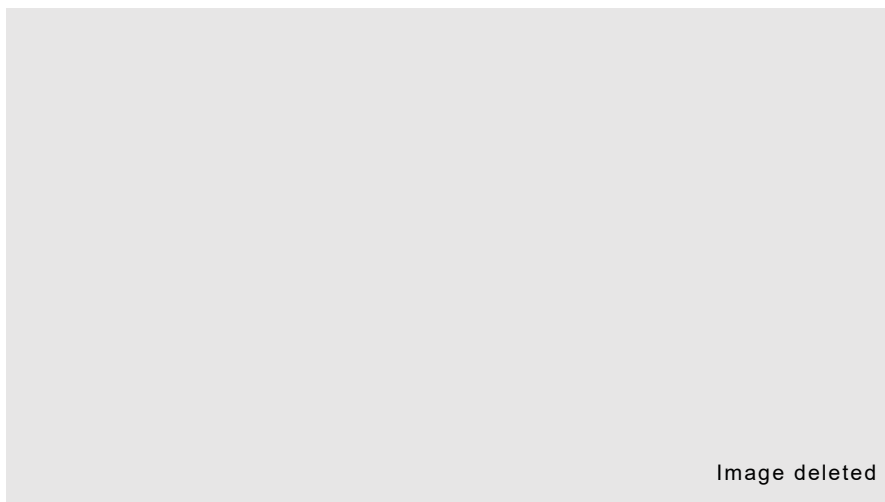


Image deleted

いくつか取り上げると、例えばギ酸法は CO と NaOH を反応させ、ギ酸ナトリウム(以後 SF と称す)を生成後、これを加熱し熱分解反応によりシュウ酸ナトリウム(以後 SO と称す)を生成する。その後 SO を水酸化カルシウムと反応させてシュウ酸カルシウムとし、これを過剰の硫酸と反応させることで最終的に OA と硫酸カルシウム沈殿物を生成し、OA を取り出す。OA が高い収率で得られるものの、生産する OA と同当量の酸化カルシウムと硫酸を消費し、これらは再生されないため必要な原料は多い。また連続操作が困難で設備規模も比較的大きいため後述のエチレングリコール法よりも経済上不利だとされる。

エチレングリコール法はエチレングリコールと空気中の酸素を原料とし、硝酸と硫酸を含む水溶液に空気を吹き込みながらエチレングリコールを液相酸化させて OA を生成する。エチレングリコールは硝酸によって還元されるが、その際に発生する NO は空気中の酸素によって酸化され NO<sub>2</sub> となり、これが H<sub>2</sub>O と反応して硝酸へとリサイクルされるため消費される酸化剤は酸素のみだとされている。

CO-カップリング法は CO と亜硝酸メチルを気相で接触反応させ、シュウ酸ジメチルを生成後、加水分解により OA とアルコールに分離し OA を生成する。触媒として Pd が使用され、Pd に亜硝酸メチルが酸化的付加しニトロソ基とアルコキシ基が配位した後、CO がアルコキシ基に挿入されエステル基となる。再び亜硝酸メチルによりニトロソ基がアルコキシ基に配位子置換され、これに CO が挿入されてエステル基となり、二つのエステル基が還元的脱離によりシュウ酸エステルとして脱離する。使用される亜硝酸メチルは触媒サイクル下で発生する NO、アルコール、O<sub>2</sub> によって再生され、アルコールもまたシュウ酸エステルの加水分解時に再生されるので消費されるのは CO と O<sub>2</sub> のみだとされている。

上記のように OA の工業的な合成法は多種多様であり、時代に合わせてより原料コストおよび設備コストを抑えたものへと変遷を遂げてきた。

## 1.7 触媒担体（多孔質固体）の役割および担持方法<sup>[23]</sup>

触媒担体の役割は多岐にわたる。表面積に関する部分では、触媒粒子を担体表面に高分散させて触媒自体の表面積を広げることや、触媒粒子の凝集を防ぎその表面積を長時間維持させることである。反応熱に関する部分では、発熱反応の場合であれば担体が触媒の活性成分を希釈することにより発熱が集中するのを防ぎ、吸熱反応の場合であれば逆に熱の供給源としての役割を持つ。また、反応原料や生成物の流れや拡散の経路を提供し、触媒に機械的強度を付与することも可能である。さらに、担体自体の持つ化学的性質が触媒の活性成分を修飾し、また担体自体に活性成分とは異なる機能を持つ場合もある。本研究では含浸法という担持方法を用いた。含浸法は最も一般的な担持法である。NaOH/活性炭触媒を調製する場合、NaOHを溶質とする溶液中に活性炭（500～1,000 μm）を加え、その懸濁液を乾燥させて触媒粉末を得る、これら一連の操作が含浸法である。さらに得られた粉末に熱処理か活性化処理を施す場合もある。また担体が粉末ではなく成型してある場合にはいくつかの含浸法がある。グラファイトや活性炭は担持金属触媒に対して異質な電子的効果を与える担体として知られており、このような炭素系担体に触媒成分を担持する場合には工夫が必要である。炭素系担体表面は水に対する親和性が低いため、含浸法を選択した場合、溶媒が水であれば触媒成分が担体内の細孔に入らず外表面で析出してしまう。このような問題を回避する方法として炭素系担体表面を硝酸で処理して表面を酸化することで-CO<sub>2</sub>H等の親水性官能基を付加させる方法や、有機溶媒、もしくは有機溶媒と水の混合溶媒を用いて担持する方法等が挙げられる。そのため、本研究ではNaOH担持の際に有機溶媒であるエタノールを添加している。

## 1.8 本研究の目的

本研究開発においてCOを原料とするOA製造プロセスの開発に取り組む。システムの模式図を図1.8に示す。このプロセスの総括反応は $2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2$ であるが、OA製造は1.4で解説したように五つのシーケンシャルプロセスから成る。このうち、反応プロセスは(a) SF合成、(b) SO合成および(c) OA合成(NaOH再生)の3つである。プロセス(a)における反応は非常に古くから既知であるため、本研究では専らプロセス設計・最適化とそのためのデータ取得がターゲットになる。プロセス(b)の反応も既知ではあるが、SFからSOが生成可能であること以外の知見がほとんどない。プロセス(c)はSOの脱塩、すなわち、 $(\text{COONa})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{COOH})_2 + \text{NaOH}$ を実現する電気透析プロセスである。電気透析は、バイポーラ膜を利用する方法が最も効率的と予想したが、プロセス設計は机上でできるほど容易ではなく、電析試験によるデータ採取と蓄積が必要であったため調査した。

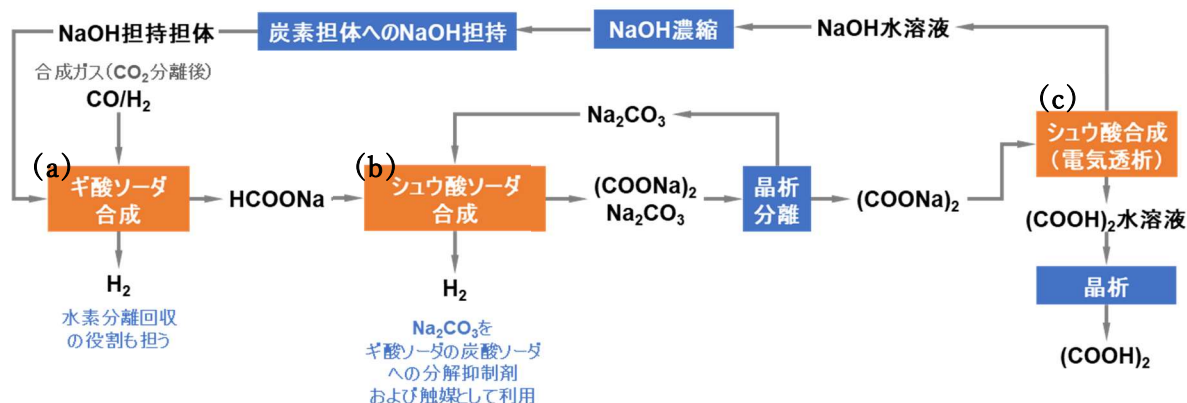
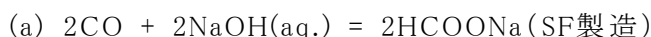


図 1.8.(a)～(c)の反応プロセスを統合したシステムの模式図.

## 1.9 研究の概要

本研究において概念実証するOA合成プロセスは、合成ガスに含まれるCOのみを必要とし、SFをSOに転換する工程で $H_2$ が副生する。OA合成プロセスは1.7で前述した以下の3つの反応工程から成る。



上記の反応を総括すると、 $2CO + 2H_2O = (COOH)_2 + H_2$  となり、本プロセスはCOと水からOAと $H_2$ を製造するプロセスと言える。反応(a)は既知であるが、既往の研究<sup>[24]</sup>ではNaOH水溶液が用いられている。これに対して、本研究ではドライプロセスの開発を試みた。図1.9に示すように、化学的に安定なマクロ・メソポーラス炭素が保持するNaOHと必要最小量の水とCOの接触によってSFを生成する。炭素担体の利用によって物質移動と水量の最小化(反応(b)で水の蒸発が不可避)をはかる。反応(a)の標準反応熱は $-130 \text{ kJ/mol}$ であり、積極的な熱回収が求められるので、 $100^\circ\text{C}$ を超える温度での反応操作法を確立する。



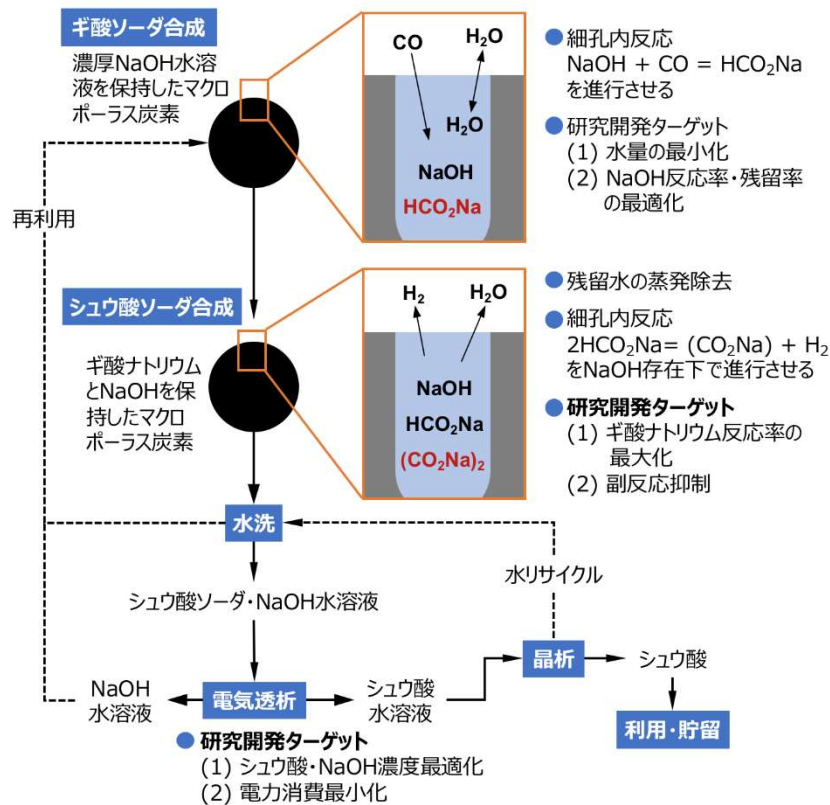


図1.9.COを原料とするOA合成プロセスの流れ。

反応(b)も既知であるが、本研究は反応操作法を革新する。すなわち反応(a)で生成したSFとNaOHをポーラス炭素に保持したまま再加熱し、SFをSOに転換する。事前研究において、この反応は、NaOHの共存下で280℃以下に低温化できることを見出しているが、反応(a)におけるNaOHの反応率を制御することによって、反応(a)と(b)のプロセスを統合的に最適化できる。反応(b)の標準反応熱は非常に小さい(+7.5 kJ/mol)ので、熱投入を最小化しつつ反応率を最大化する条件を見出す。SOはそれ自身の市場が形成されているが、OAも同様であり、加えて、SOを最終製品とするとNaOHを再生、再利用できなくなる。そこで、本研究は、反応(c)、すなわちOA製造およびNaOH再生のための電気透析プロセスを検討した。本提案に先立ってSOの脱塩法を検討したが、ケミカルズの投入がない優位性を重要視した結果、電気透析を提案することとした。電気透析は既に確立された技術であるが、SOの脱塩は一般的でないため、プロセス開発には実験的検討が不可欠である。とくに、OAとNaOHの回収率と純度、電力消費率等は、詳細な実験検討を経ずに定量的評価を行うことは不可能である。加えて、OAはSOよりも水に対する溶解度が高い特殊な有機酸であるため、それらの混合溶液からOAを分離回収するプロセスの設計には注意を要する。本研究では、図1.10に示すような有機塩の脱塩とアルカリ再生に最も有効と考えられるバイポーラ膜電気透析法を検討し、加えて、OAを固体として回収するプロセスを検討した。反応プロセス(a)～(c)およびOA回収、NaOHおよびポーラス炭素の再生・リサイクルは、これらを統合的に解析し、システム全体の設計につなげる。反応(a)～(c)は、標準反応熱、標準自由エネルギー変化に従えば、原料COの化学エネルギーの40%強の発熱(反応(a)(c))と40%弱の電力投入の結果、化学エネルギー回収率が94%になる。したがって、各



反応工程の反応成績は言うまでもないが、発生熱の最大限活用と、電力投入の最小化も同様に重要検討項目である。

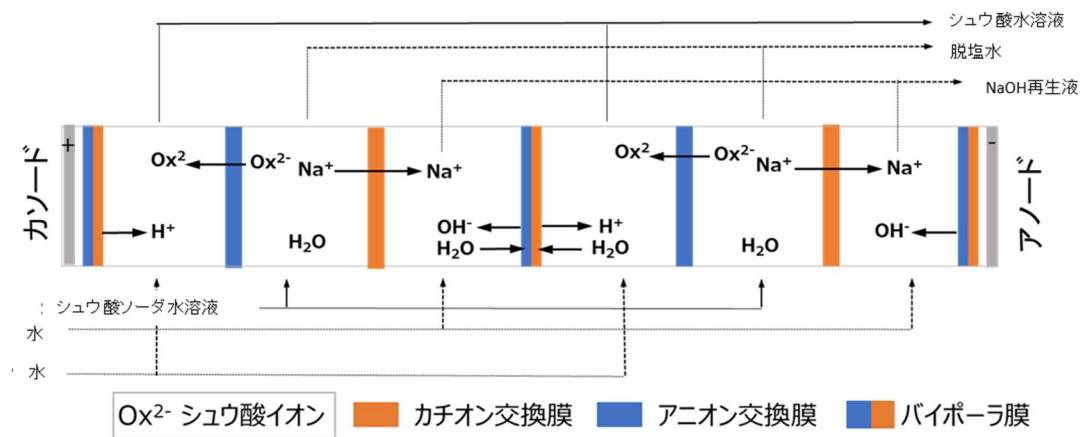


図 1.10. バイポーラ膜電気透析の概念図。

## 2.ギ酸ナトリウム合成

## 2.1 実験方法

緒言で示した研究概要に基づいて CO と NaOH を用いて SF 合成試験を実施した。本研究では先行研究や文献に基づいて SF 合成試験を行い、SF の収率はどのような条件で最適に大きくできるかを明らかにする。

## 2.2 使用した試薬、試料

本研究で使用した試薬をいかに列挙する。

[水酸化ナトリウム] (SIGMA-ALDRICH, ペレット形)

[水酸化ナトリウム] (和光純薬製, 顆粒)

[ギ酸ナトリウム] (和光純薬製, 顆粒)

[ナトリウム標準液] (和光純薬製, 液体)

[メタンスルホン酸液] (和光純薬製, 液体)

次に多孔質固体として使用した試料を以下に挙げる。

活性炭 (和光純薬製, activated carbon, ペレット, AC) ※ペレットを粒径 500～1000  $\mu\text{m}$  に調整

## 2.3 試料調製

本章の合成実験では、各触媒試薬を試薬粉体まま、あるいは試薬粉体を多孔質固体上に担持して使用した。多孔質固体担持は含浸法で行った。活性炭はあらかじめ、細かく粉砕しふるいにかけて粒径を 500～1000 $\mu\text{m}$  に調整した。NaOH の活性炭担持は、エバポレータを使用した含浸法により行った。エバポレータによる含浸法は図 2.1 に示したように行った。エバポレータとは減圧下で加熱することで、試薬の沸点を低下させ溶液を積極的に蒸発させる装置である。担持する NaOH を 100 mL マイティーバイアル中に所定量入れ、さらにメタノールを所定量入れて溶液とし (メタノールを入れる理由については緒言 1.8 にて先述した)、それに活性炭を所定量入れて混合液を用意した。なお、エタノールの分量は 7～15 mL とした。混合液を含むバイアルをエバポレータにセットし、ウォーターバスの温度を 50～60 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力を 300～800 bar に設定して溶媒をほぼ完全に蒸発させ、最後に蒸発しきれなかった僅かな溶媒を含む担持試料を真空乾燥機にて完全に乾燥させて担持調製を行った。

## 2.4 試験方法

SF 合成実験では試験工程、試験装置、反応の違いから大きく 8 種類に分けた。2.4.1～2.4.2 では swagelok で制作した反応器に CO ガスを流通させながら加熱した試験、2.4.3～2.4.5 ではマッフル炉を用いた混合試料共融点確認試験、2.4.6～2.4.8 ではオートクレーブを用いた SF 合成試験を行った。

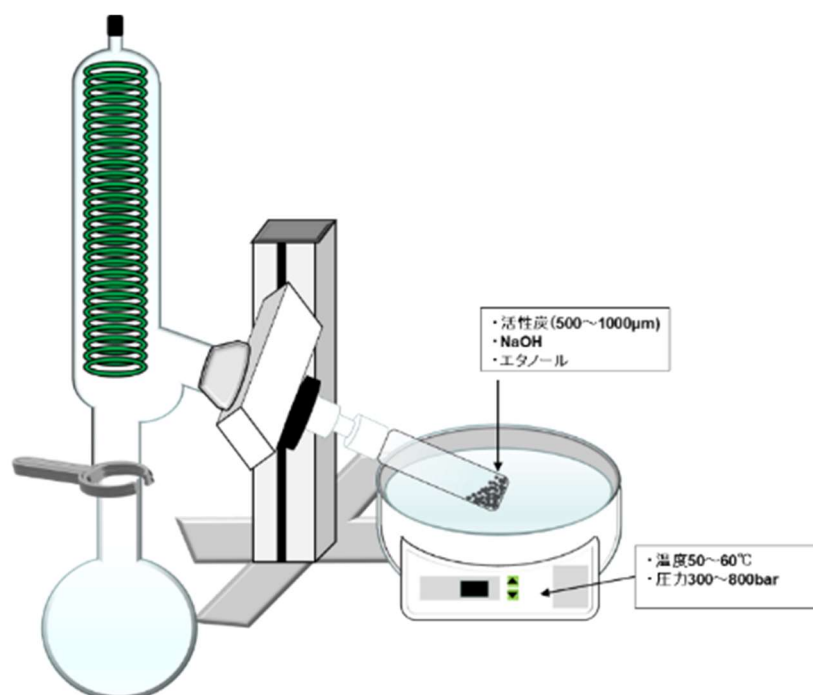


図 2.1.活性炭に NaOH を担持する含浸法.

#### 2.4.1 ステンレス製反応器を用いた CO 流通加熱試験

$\text{N}_2$  ガス 900℃で乾燥処理した活性炭 (500~1000  $\mu\text{m}$ ) と所定量の NaOH、メタノールを混合して、エバポレーションし、活性炭に NaOH を担持した。図 2.2 に実験装置概略図を示した。

次の手順 (①~⑦) に従って、操作した。

- ① B の流路に He を流してリークチェック
- ② B の流路に  $\text{N}_2$  を流してリークチェック ( $\text{N}_2$  と CO の元流路は 2 ロバルブで繋がっていて、CO ではリークチェックができないため)
- ③ A の流路に  $\text{N}_2$  ガス流し、リークチェック
- ④ 作成した試料 (活性炭 +
- ⑤ NaOH) を swagelok で作成した反応器 (チューブアダプター ステンレス) に入れた。反応器の周りに電気炉を設置し所定の温度で加熱した。
- ⑤A の流路に  $\text{N}_2$  ガス流し、試料をよく乾燥させた。
- ⑥B の流路に切り替えて He と CO を定常状態まで流す。質量分析装置で CO と He のベースラインを確認する
- ⑦A の流路に切り替えることで定常状態になったガスを試料と接触させ実験を開始した。

5.0 mL/min の CO を流通し、60 min 間反応させた。反応後、生成物を回収し、125 mM、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  によって酸処理した。その後、HPLC によってギ酸 (以後  $\text{HCOONa}$  とする) 及び OA の定量分析を行った。

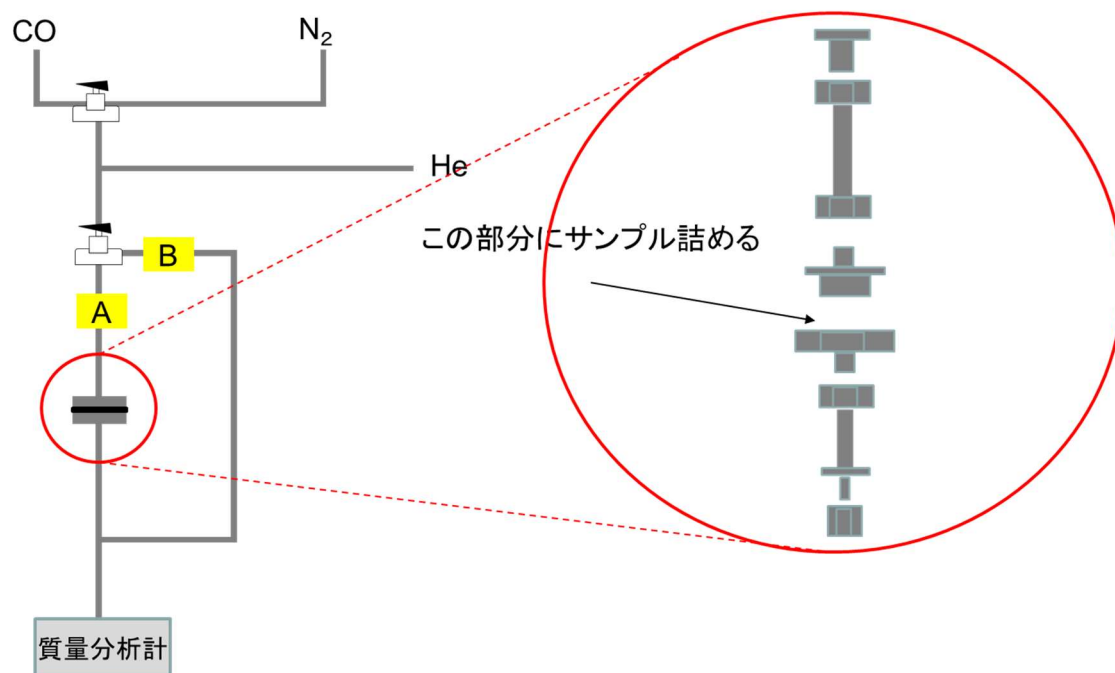


図 2.2. swagelok 反応器実験概略図.

#### 2.4.2 NaOH の活性炭に対する担持効率確認試験

2.5.1 で使用した、サンプルを図 2.3 に示すように(A)NaOH を活性炭に担持させる際にバイアル瓶に付着した活性炭に担持されなかった Na、(B)実験前(加熱前)の活性炭に担持している Na、(C) (B)の一部を実験するために採取した実験後(加熱後)の活性炭に担持している Na に分け、(A)～(C)の Na を定量した。(A)はバイアル瓶に所定量の水を入れて壁面についている Na を回収した。(B)および(C)は水を試料に加えて、500 rpm で 1 h 攪拌し Na を回収した。同様の操作を 3～6 回行った。C は実験によって酸処理がすでにされていたが、B は酸処理をしていなかった。しかし、担持された NaOH がカルボキシル基に変化している可能性があったので、イオンクロマトグラフ分析の移動相であるメタンスルホン酸(3 回目の洗浄までは希硫酸)によって、酸処理を行った。回収した  $\text{Na}^+$  をイオンクロマトグラフで定量分析し、仕込んだ  $\text{Na}^+$  量に対して、(A)～(C)に含まれている割合を確認した。

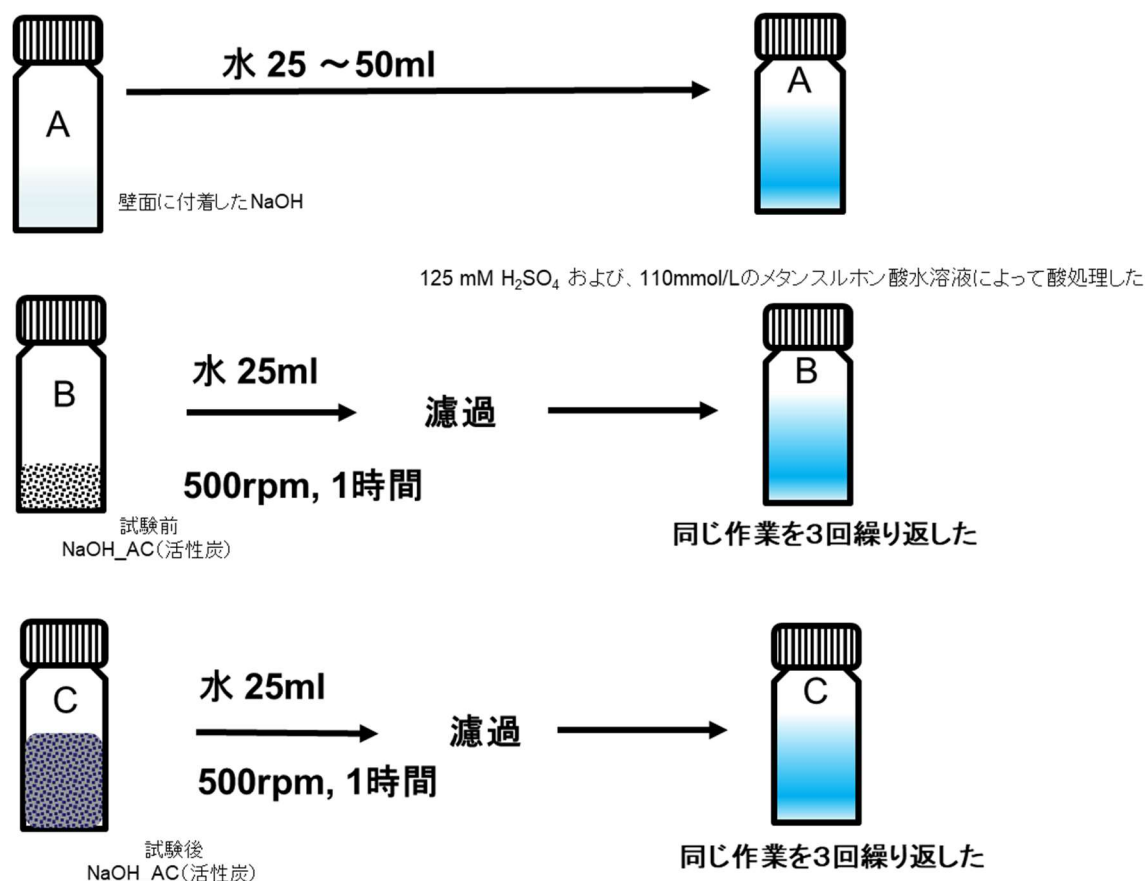


図 2.3. サンプル(A)～(C)バイアル瓶の概略図。

#### 2.4.3 マッフル炉による NaOH(ペレット形)と $\text{HCOONa}$ (顆粒)の共融点確認試験

実験装置には ADVANTEC 製 FUW242PA モデルマッフル炉を用いた。実験装置の概略図を図 2.4 に示した。また、実験装置内のガラス管に挿入したインサートチューブの様子を図 2.5 に、使用したマッフル炉の実物を図 2.6 に示した。45 mmol の NaOH と 45 mmol の SF をインサートチューブに入れて混合した。試薬を入れたインサートチューブを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $\text{N}_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気し、熱電対によって試料の温度を測定した。160℃に熱したマッフル炉で 90 min 間加熱し、試料採取の時に試料が吸水した水やガラス器具に付着している水を除いた。試料を室温に戻し、160℃から 250℃まで 10℃ずつマッフル炉の設定温度を上げていった。この際、試料温度が一定してから 10 min 経過したところで、マッフル炉の温度を上げた。また、マッフル炉の設定温度を上げる時と同時刻に内部の様子を撮影し、GC によって  $\text{H}_2$  が検出されたときも撮影を行った。その時に、流通しているガスのガスバックへの保存を開始した。マッフル炉の設置温度を 250℃にして、試料温度が 246℃で 10 min 経過したところで加熱を終了した。その後、試料を室温まで自然冷却した。

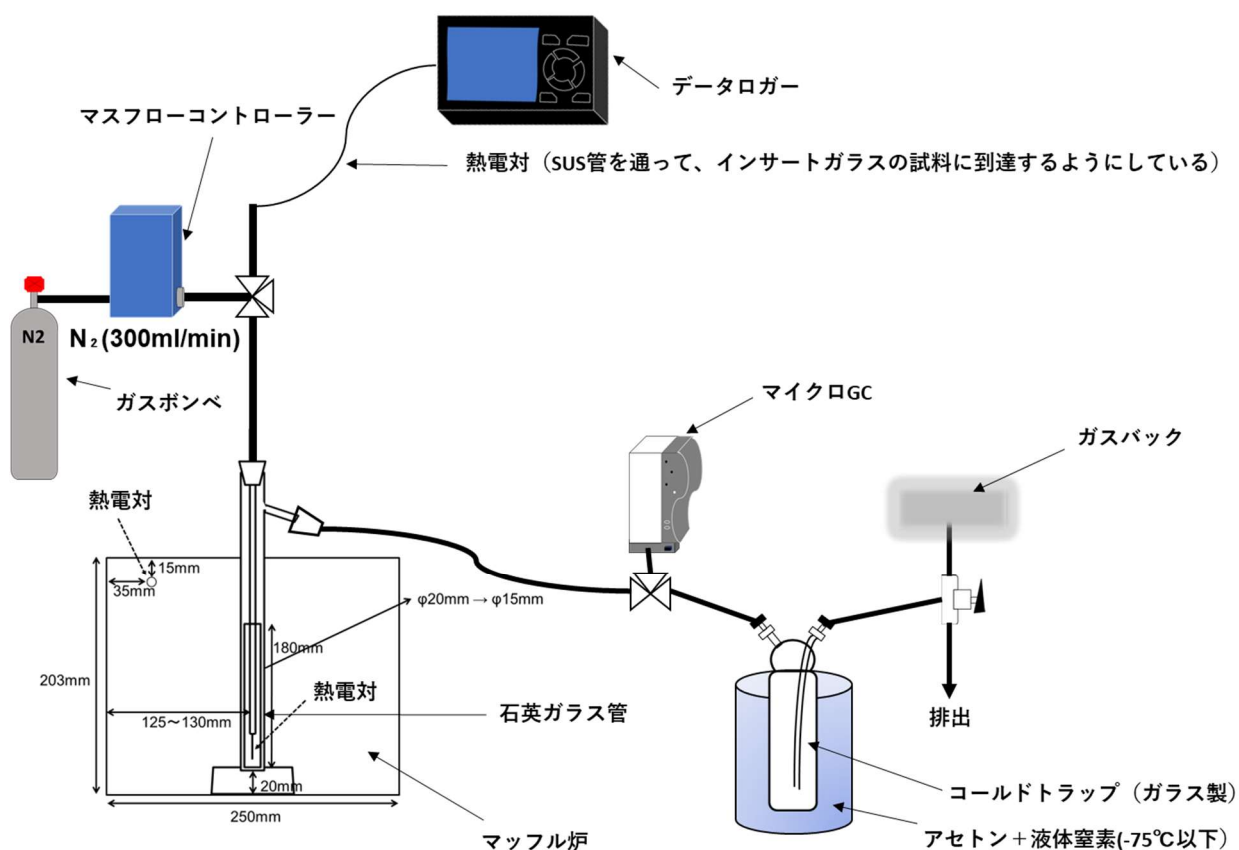


図 2.4 実験装置概略図

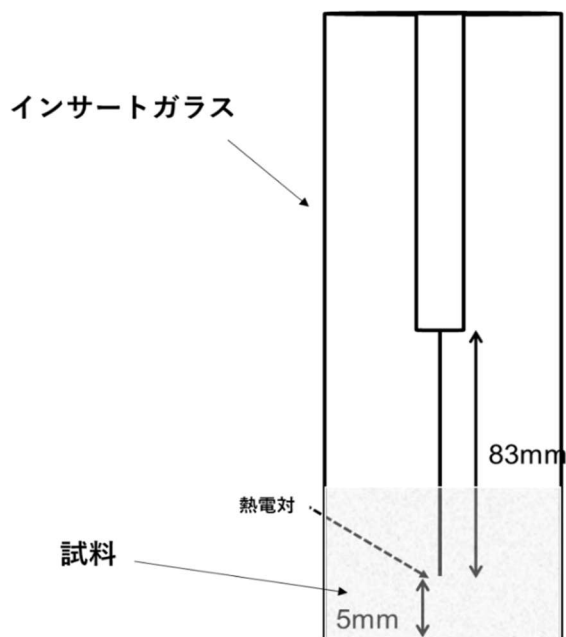


図 2.5.インサートチューブ内の試料の様子。

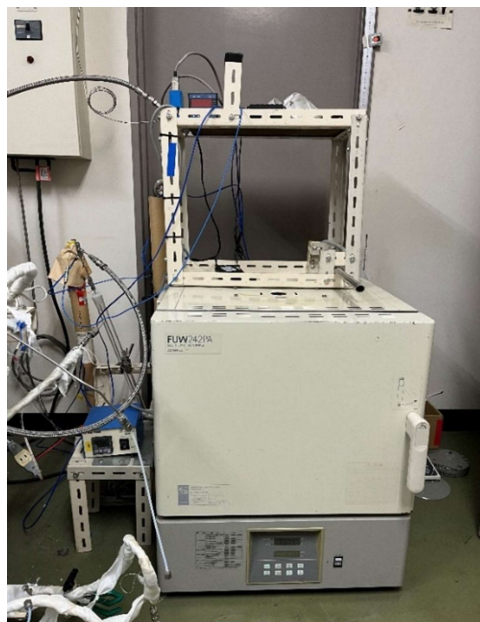


図 2.6.使用したマッフル炉。

#### 2.4.4 マッフル炉による NaOH(顆粒)と HCOONa(顆粒)の共融点確認試験

2.4.3 と同様の実験装置を使用した。

45 mmol の NaOH と 22.5、45 mmol の SF をインサートチューブに入れて混合した。試薬を入れたインサートを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $N_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気し、熱電対によって試料の温度を測定した。160℃に熱したマッフル炉で 90 min 加熱し、試料採取の時に試料が吸水した水やガラス器具に付着している水を除いた。試料が室温に戻ったら、190℃のマッフル炉で加熱を再開した。この際、試料温度が一定してから 10 min 経過したところで、マッフル炉の温度を 10℃ずつ上げていった。試料温度が 210℃で 200℃に達し、 $H_2$  が発生し始めたタイミングで試料の様子を撮影した。試料温度が約 210℃で温度が一定になり、再び温度が上昇し始めたところで撮影した。同時に、流通しているガスのガスバックへの保存を開始した。マッフル炉の設置温度を 230℃にして、試料温度が 216℃で 10 min 経過したところで加熱を終了した。その後、試料を室温まで自然冷却した。

#### 2.4.5 NaOH(顆粒状)と(COONa)<sub>2</sub>(顆粒状)の融点降下による共融点確認試験

2.4.3 と同様の実験装置を使用した。

22.5 mmol の NaOH と 22.5 mmol の SO をインサートチューブに入れて混合した。試薬を入れたインサートを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $N_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気し、熱電対によって試料の温度を測定した。160℃に熱したマッフル炉で 90 min 加熱し、試料採取の時に試料が吸水した水やガラス器具に付着している水を除いた。試料が室温に戻ったら、190℃のマッフル炉で加熱を再開した。この際、試料温度が一定してから 10 min 経過したところで、マッフル炉の温度を 10℃ずつ上げていった。試料温度が 210℃で 200℃に達し、 $H_2$  が発生し始めたタイミングで試料の様子を撮影した。同時に、流通しているガスのガスバックへの保存を開始した。マッフル炉の設置温度を 290℃にして、試料温度が 282℃で 10 min 経過したところで加熱を終了した。その後、試料を室温まで自然冷却した。

#### 2.4.6 オートクレーブによる NaOH 顆粒と HCOONa 顆粒の共融温度での攪拌試験

実験装置には耐圧硝子工業株式会社製品 TPR-1 型オートクレーブを用いた。実験概略図を図 2.7 に示した。オートクレーブ内の模式図を図 2.8 に示す。SF 約 420 mmol と NaOH 約 420 mmol のオートクレーブ内での加熱攪拌反応試験を行った。加熱によって、オートクレーブ内で共融が起き、液相になった時に攪拌翼に触れる反応器底からの高さ(20.1 mm)になるように、顆粒状態で 40.3 mm の高さに入れた。2 MPa の  $N_2$  ガスによって試料を入れたオートクレーブ内を 4 回置換した。この時、C のコックを装置外に向け気体を外に排出した。4 回置換した後の内圧 2 MPa のまま、200℃まで加熱した。反応器内が 200℃に達したら、B コックを開け、 $N_2$  ガスを自静圧で外に排出し、CO を 2MPa まで入れる予定であった。しかし、オートクレーブ内の内圧が 10 MPa 以上になり、試験予想と違ったため、試験を中止した。10 MPa 以上の気体は C,D コックをガスバックに向け、圧力計が 6 MPa になるまで回収し、その後は排出した。その後、反応器を常温に戻し、中の固体生成物を水に溶かして回収し、HPLC、全有機炭素分析計によって定量、定性分析した。またガスバックに回収した気体はマイクロ GC 分析計によって定性分析のみ行った。

実際にしなかった試験方法は約 3 MPa で止まるはずの  $N_2$  ガスを自静圧で外に排出した後、B コックを閉じ、A コックを開放し、CO ガスを反応器内に 2 MPa 充填し、試料が吸収したら、再び CO ガ



スを反応器内に 2 MPa 充填する作業を繰り返すことであった。

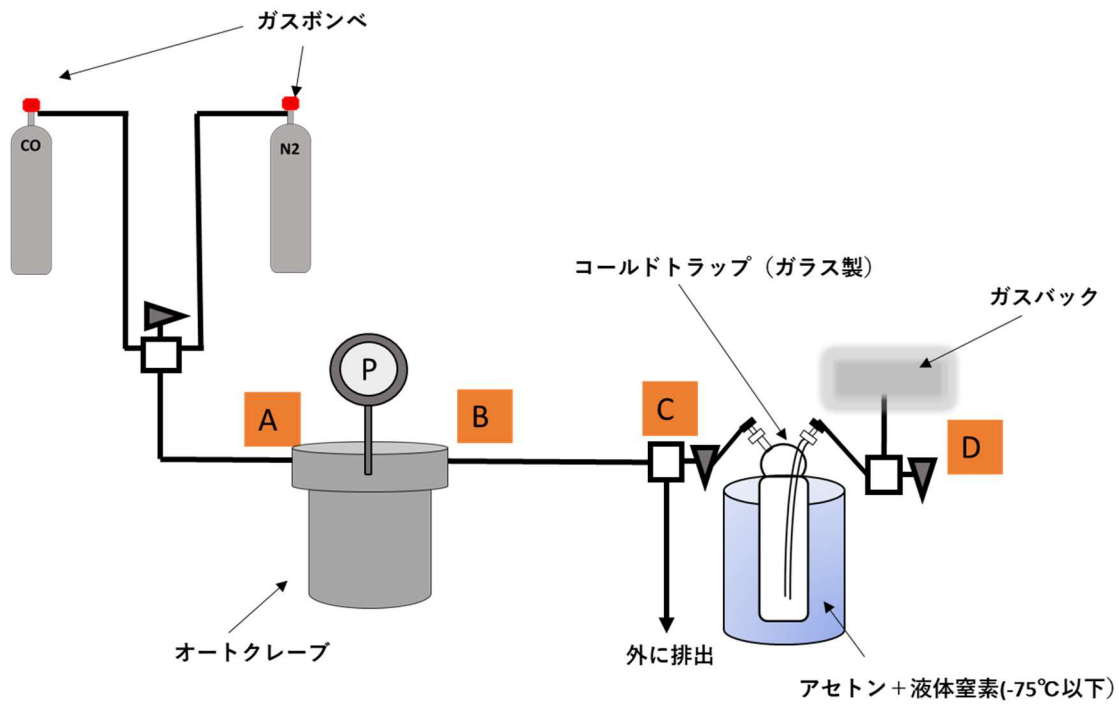


図 2.7.実験装置概略図.

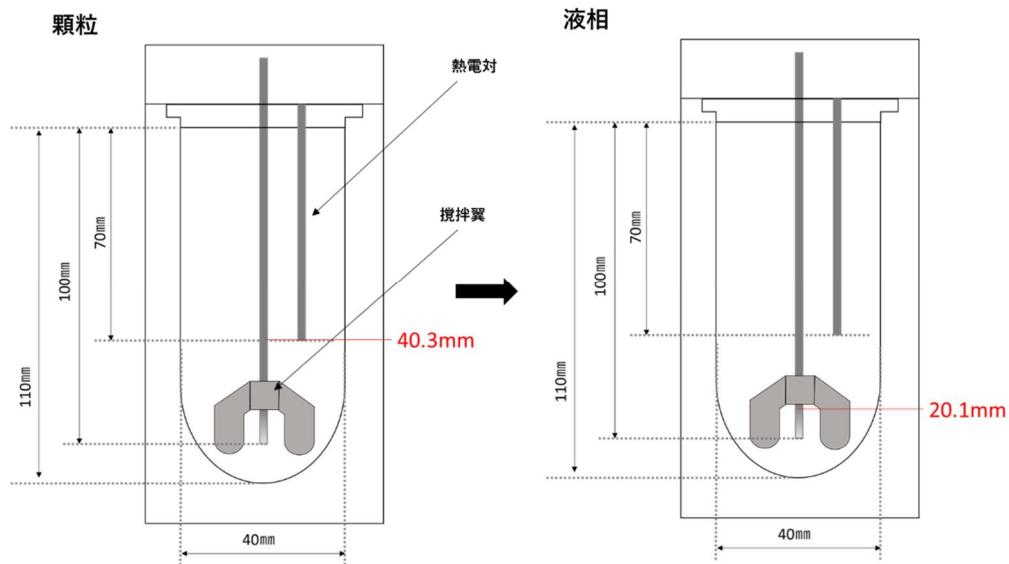


図 2.8.オートクレープ内の模式図.

#### 2.4.7 高濃度 NaOH の加熱攪拌試験

実験装置、実験概略図は 2.4.6 と同様である。

また、オートクレーブ内の模式図を図 2.9 に示す。50 mL の水に 0.5 mmol の NaOH を溶かした、10 mol/L の NaOH 水溶液を準備した。これをオートクレーブ内で加熱攪拌し反応試験を行った。オートクレーブ内に設備されている反応器底からの熱電対高さ(40 mm)に試料が触れる高さ 45 mm になるように水溶液を調整した。2 MPa の  $N_2$  ガスによって試料を入れたオートクレーブ内に圧力をかけ、反応器内で気体がリークしていないことを確認した。その後、 $N_2$  ガスを外に排出し、2 MPa の CO ガスによって常温の状態ですべて 4 回置換した。この時、C のコックを装置外に向け気体を外に排出した。4 回置換した後の内圧 2 MPa のまま、130℃まで加熱した。反応器内が 130℃に達したら、B コックを開け、 $N_2$  ガスを自静圧で外に排出し、CO を 2 MPa まで入れる予定であった。しかし、試料の高濃度 NaOH 水溶液が CO を吸収しなかったため、試験を中止した。

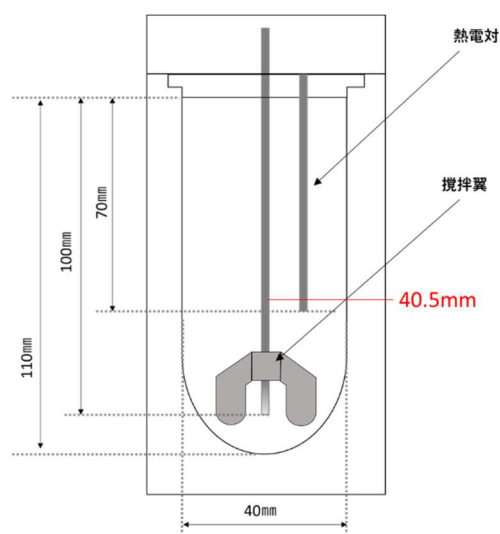


図 2.9. オートクレーブ内の模式図。

#### 2.4.8 NaOH(顆粒)単体の加熱攪拌試験

実験装置、実験概略図は 2.4.6 と同様である。オートクレーブ内の模式図を図 2.10 に示す。顆粒状態(粒径 0.07 mm)の NaOH 540 mmol を直接オートクレーブ内に入れた。これをオートクレーブ内で加熱攪拌し試験を行った。攪拌翼に触れる反応器底からの高さ(20 mm)に試料が触れるように試料の高さを 20 mm に調整した。2 MPa の  $N_2$  ガスによって試料を入れたオートクレーブ内に圧力をかけ、反応器内で気体がリークしていないことを確認した。その後、 $N_2$  ガスを外に排出し、2 MPa の CO ガスによって常温の状態ですべて 4 回置換した。この時、C のコックを装置外に向け気体を外に排出した。4 回置換した後の内圧 2 MPa のまま、130℃まで加熱した。反応器内が 130℃に達したら、B コックを開け、 $N_2$  ガスを自静圧で外に排出し、CO を 2 MPa までオートクレーブ内に充填した。その後、オートクレーブの内圧が下がって一定の圧力を示した後、1 min 以上過ぎてから B コックを閉じたまま、A コックを開放し、CO ガスを 2 MPa 充填する作業を繰り返し行った。充填作業は最初の充填を除いて計 7 回行った。また、温度を 130～165℃で加熱中に変更し、攪拌翼の攪拌速度も 100～500 rpm まで変更した。7 回目の CO ガス充填の後、試料に CO が吸収される速度に変化が無いことを目視で確認して加熱を終了した。反応器を常温まで冷却し、C,D コックをガスバック方向にしてから、ガスの自静圧で CO をガスバックに回収した後、2 MPa の  $N_2$  ガスによって 3 回置換し、そのガスも全て、ガスバック内に回収した。マイクロ GC によってガスバック内のガスの定性、定量分析を行った。また、反応器内に残った、固体生成物を水によって溶かし、HPLC および全有機炭素計によって定性、定量分析した。

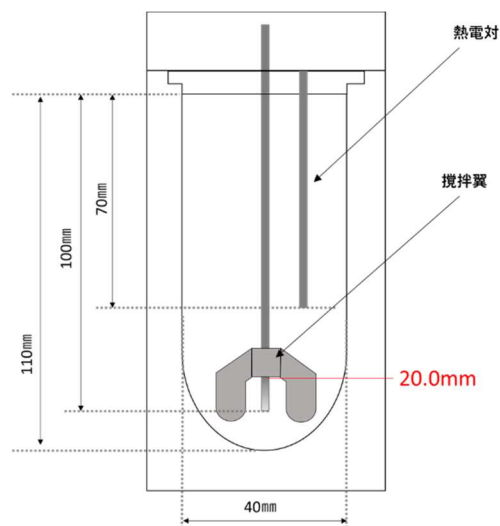


図 2.10.オートクレープ内の模式図.

#### 2.4.9 DSC (示差走査熱量計) を使用した試料の状態変化調査試験

試験装置には NETZSCH Premier Technologies 製 DSC 200 F3 Maia を使用した。試料には SF、SO、NaOH の顆粒をメノウ乳鉢ですりつぶし、粉状にした試料、それぞれを所定量混合して装置には混合した試料を 5 mg 仕込んだ。装置の加熱プログラムを以下に示す。

- ① 35℃で一定温度にする(5 min)
- ② 30 ℃/min で 160℃まで温度を上げる。(4.2 min)
- ③ 160℃で保持する(90 min) (試料に含まれる水分を除くため)
- ④ 3 ℃/min で 440℃まで温度を上げる(93.3 min)
- ⑤ 440℃で保持する(15 min)
- ⑥ 25 ℃/min で 70℃まで温度を下げる(14.8 min)
- ⑦ 70℃で保持する(8 min)
- ⑧ 10 ℃/min で 35℃まで温度を下げる(3.5 min)

### 2.5 生成物試料の分析方法

#### 2.5.1 HPLC による生成物固体の定性・定量分析

有機酸塩の定性・定量には主に高速液体クロマトグラフィ (島津製 HPLC) を用いた。概念図を図 2.11 に示す。HPLC とは移動相中に分析対象物をカラムと呼ばれる分離層で成分毎に分離しつつ、各成分を吸光光度検出器にて分析する装置である。移動相とは分析対象物をカラムおよび検出器に流し込む媒体を指し、固定相とはカラム中には充填されている成分分離に必要な固体もしくは液体の媒質である。通過する成分分子の有する電気陰性度等の固有値により、固定相との相互作用する力および固定相から脱離する時間が異なるため、分離することが可能となる。カラムは BIO-RAD 社製 Aminex® HPX-87H(300 mm×7.8 mm) を使用した。移動相には 5mM 希硫酸を用いた。移動相の流量は 0.6 mL/min で、オープン内温度は 40℃で分析した。SO の定量には和光純薬製の無水 OA を水に溶解させた基準溶液を使用し、OA 濃度が約 5 mM、2.5 mM、0.25 mM となるように OA 溶液を調製した。SF の定量には和光純薬製の HCOONa とを水に溶解させた基準溶液を使用し、HCOONa 濃度が 10 mM、5 mM、0.5 mM となるように HCOONa 溶液を調製した。

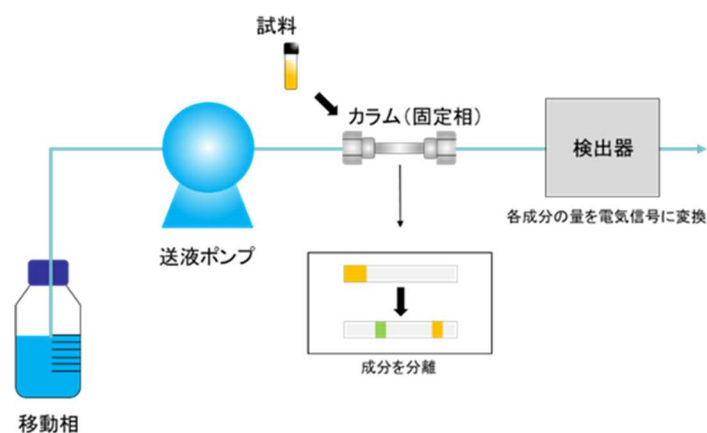


図 2.11.HPLC の概念図.

### 2.5.2 マイクロ GC によるガスの定性・定量分析

ガスの定性・定量には主に高速・小型ガス分析計 490 マイクロ GC (ジーエルサイエンス製) を使用した。ガスクロマトグラフとはキャリアーガス中に分析対象物をカラムと呼ばれる分離層で成分毎に分離しつつ、各成分を熱伝導度型検出器にて分析する装置である。キャリアーガスとは分析対象物をカラムおよび検出器に流し込む媒体を指し、固定相とはカラム中には充填されている成分分離に必要な固体の媒質である。通過する成分分子の有する電気陰性度等の固有値により、固定相との相互作用する力および固定相から脱離する時間が異なるため、分離することが可能となる。なおマイクロ GC は気体でのインジェクションのみに対応している。カラムはジーエルサイエンス製 Molsieve5A を使用した。キャリアーガスにはヘリウムおよびアルゴンを用いた。オープン内温度は 90℃ で分析した。ガスの定量には大陽日産 JFP 製のスタンダードガスを使用した。スタンダードガスは 2 種類使用した。それぞれのガス成分の組成は (CH<sub>4</sub>:1.01%, CO:3.0%, CO<sub>2</sub>:1.0%, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:1.01%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:0.985%)(H<sub>2</sub>:15.2%, CH<sub>4</sub>:15.1%, CO:14.8%, CO<sub>2</sub>:15.1%) であった。それをガスバックに採取し、直接ガスクロマトグラフにインジェクションした。

### 2.5.3 全有機炭素計 (TOC) による有機塩・炭酸塩の定量分析<sup>[25]</sup>

有機酸塩・炭酸塩の定量には全有機炭素計 (島津製作所製) を用いた。全有機炭素計とは、水中に存在する有機物の総量を測定し、有機物中に含まれる炭素量で示す装置である。TOC の計測では水溶液中の炭素 (カーボン) を形態別に図 2.12 のように分類している。

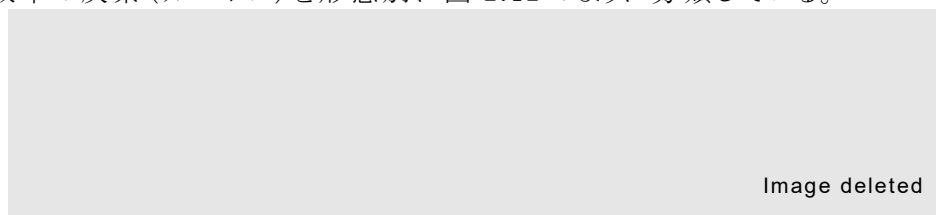
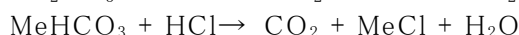


図 2.12.炭素の形態別分類<sup>[25]</sup>.

水溶液中には全有機体炭素と無機体炭素の 2 種類の炭素が存在しています。全有機体炭素を TOC、無機体炭素を IC と呼ぶ。これらを合わせて、全炭素 TC と呼び、 $TC=TOC+IC$  が成り立つ。TC は移動相であるキャリアガス(空気)によって 680℃ に加熱された燃焼管に注入された試料が流れると試料中の TC が燃焼、分解して二酸化炭素になります。発生した二酸化炭素が非分散型赤外線式ガス分析部で検出されます。IC は水中溶存二酸化炭素、炭酸体炭素をのことである。試料に塩酸を添加することにより pH3 以下にすると下の反応により炭酸塩は全て二酸化炭素になる。これがキャリアガスを通過することでガス中へ遊離し、TC と同じ検出方法によって検出される。

(反応式)



TOC は直接的に分析するわけではなく TOC と IC の関係の上で計算される値である。

#### 2.5.4 HPLC(イオンクロマトグラフ)による $\text{Na}^+$ の定性・定量分析

ナトリウムイオンの定性・定量には主に高速液体クロマトグラフィ(島津製 HPLC)を用いた。イオンクロマトグラフとはカラム内の固定相に対する移動相および試料中の荷電状態(静電気相互作用)の差を利用した成分分離機である。カラムは Shodex 社製 IC YS-50 を使用した。移動相には 4 mM メタンスルホン酸を用いた。移動相の流量は 1.0 mL/min で、オーブン内温度は 40℃ で分析した。ナトリウムイオンの定量には和光純薬製のナトリウムイオン標準液( $\text{Na}^+$ : 1000 ppm)を 4 mM メタンスルホン酸に溶解させた基準溶液を使用し、ナトリウム濃度が約 20 mg/L、10 mg/L、5.0 mg/L、1.0mg/L、となるようにナトリウムイオン溶液を調製した。

#### 2.5.5 質量分析計によるガスの定性・定量分析

質量分析計は、原子または分子をイオン化して、それらを高真空中で加速し、電場や磁場の中を移動させて、各イオン種の質量による場との相互作用の違いを利用して、分離・検出する分析手法である。

### 2.6 結果および考察

SF 合成に関する試験を 2.4.1 から 2.4.9 の順に結果を示し、各試験に関して考察する。SF 合成実験によって、SF 収率は図 2.13 に示すように、仕込んだ NaOH の物質質量で HPLC によって分析された SF の物質質量を割ることによって計算した。2.4.1 の結果を表 2.1 に示す。

$$\text{HCOONa yield}[\%] = \frac{\text{HCOONa} [\text{mol}]}{\text{NaOH} [\text{mol}]}$$

図 2.13.SF 収率の計算方法.

CO と固体 NaOH から HCOONa を合成する反応系は古くから知られている。しかし、先行研究<sup>[26]</sup>では合成方法は記載されているが、その収率などの詳細が不明であった。それゆえに本研究では実験的にこのプロセスをすることで HCOONa の収率を測定した。

表 2.1.NaOH 単体、活性炭に担持した CO 流通試験の結果

| No | NaOH<br>形態 | 温度<br>[°C] | 加熱時間<br>[分] | HCOONa<br>収率[%] |
|----|------------|------------|-------------|-----------------|
| 1  | 活性炭に担持     | 100-150    | 20          | 17.4            |
| 2  | NaOHペレット   | 200        | 60          | 0               |
| 3  | NaOHパウダー   | 200        | 60          | 0.08            |
| 4  | 活性炭に担持     | 200        | 60          | 10.2            |
| 5  | 活性炭に担持     | 150        | 60          | 9.35            |
| 6  | 活性炭に担持     | 100        | 60          | 11.3            |
| 7  | 活性炭に担持     | 試験は行っていない  |             |                 |

ペレット形状の NaOH 単体では SF が生成しなかった。ペレット形状の NaOH を細かく砕いて粉状態にしたものの SF の収率が 0.08%、また、活性炭に担持した NaOH は CO との反応で SF 収率 9.4～11.3%と温度変化によってほぼ変わらない収率を得ることができた。また、加熱温度 100～150℃に変えて、反応時間 20 min の試験が SF 収率 17.4%と一番高かった。これらの結果から NaOH の粒子径が小さくなっていくごとに NaOH が効率的に SF に転換していくことを確認できた。一方で活性炭に担持した NaOH は温度によってほぼ収率が変化しないのには原因があると考えた。活性炭に NaOH を担持させる際のバイアル瓶の壁面に NaOH が付着していたことより、活性炭の NaOH 担持には限界量があるのではないかと考えた。そのため、活性炭に担持されず、損失した NaOH 分だけ反応しなかったために SF 収率がほぼ同じになったと考えられた。損失した NaOH が仕込んだ NaOH の何%に該当するのか確認するために 2.4.2 の試験を行った。また、全て活性炭 1g に対して NaOH を 0.1 g (2.5 mmol) の混合物であるという条件である。

2.4.2 の試験結果を表 2.2 に示す。

表 2.2. NaOH の活性炭に対する担持効率確認試験の結果。

|    | NaOH量測定値 | 仕込みNaOH | NaOH量測定値<br>/仕込みNaOH(百分率) | A、B、Cの計 |
|----|----------|---------|---------------------------|---------|
| No | mg       | mg      | %                         | %       |
| 1A | 1.0      | 158.8   | 0.6                       | 91.9    |
| 1B | 67.3     |         | 42.4                      |         |
| 1C | 77.7     |         | 48.9                      |         |
| 4A | 3.3      | 163.5   | 2.0                       | 77.4    |
| 4B | 51.7     |         | 31.6                      |         |
| 4C | 71.6     |         | 43.8                      |         |
| 5A | 1.1      | 145.3   | 0.8                       | 75.8    |
| 5B | 46.7     |         | 32.2                      |         |
| 5C | 62.3     |         | 42.9                      |         |
| 6A | 3.5      | 163.2   | 2.1                       | 91.1    |
| 6B | 55.4     |         | 34.0                      |         |
| 6C | 89.7     |         | 55.0                      |         |
| 7A | 3.3      | 153.7   | 2.1                       | 86.9    |
| 7B | 130.4    |         | 84.8                      |         |

それぞれの結果で総計に違いがあるが、(A)の壁面に付着していた NaOH の量は 0.6～2.1%であったので、残りは活性炭に担持されていると考えた。しかし、活性炭に NaOH が上手く担持されている場合(A)で回収できた以外の 97.9%～99.4%の Na は担持されているはずである。結果的に加熱装置に仕込んだ NaOH の総量は 0.6～2.1%しか変化しないため、SF 収率に1%の違いも確認できなかった。また、回収できなかった Na は(A)の壁面に付着している Na を考慮しても足りないため、活性炭に強く担持されていて回収しきれなかったと考えた。活性炭に 97.9%～99.4%の NaOH が担持されているはずなのに反応を起こさなかった他の理由も検討した。他に検討できる理由として図 2.14 のように  $\text{CO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa}$  によって合成された SF(固体)が NaOH の表面を被膜し、CO の NaOH への拡散を阻害したと考えられる。このことは活性炭に担持していない NaOH の形状の SF 収率をみても説明できる。それはペレット形状の NaOH の場合 CO とは全く反応せず、SF を合成しないが、粉状になったら 0.08%SF が合成されているからだ。これは粉の場合、外側の硬い層が破壊されたからだ。そのため、活性炭に担持した NaOH では、CO との接触面積を大きくすることには限界がある可能性が高い。

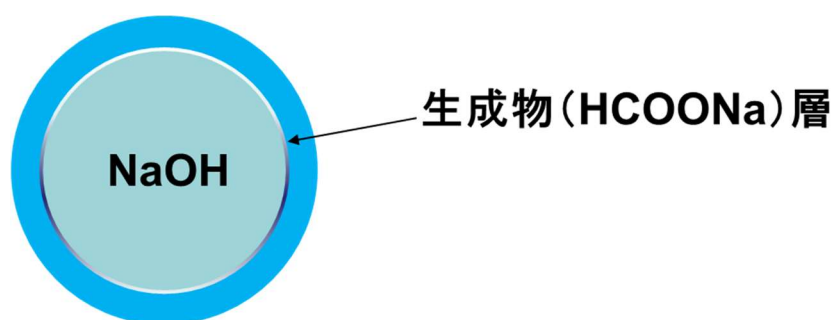


図 2.14.HCOONa による NaOH 粒子の被覆.

次に考えたのが、NaOH を液相状態にして、生成された SF が固化して CO と NaOH の接触を阻害することを防ごうという案だ。そこで検討したのが、あらかじめ SF を NaOH と同一の反応系に仕込んでおき、それら二つの混合物の融点降下を利用して、共融物を作り、液相状態にするということだった。まず、SF と NaOH の共融点を確認しなければならなかったため、2.4.3 の試験を行った。試験の結果を図 2.15 に示す。



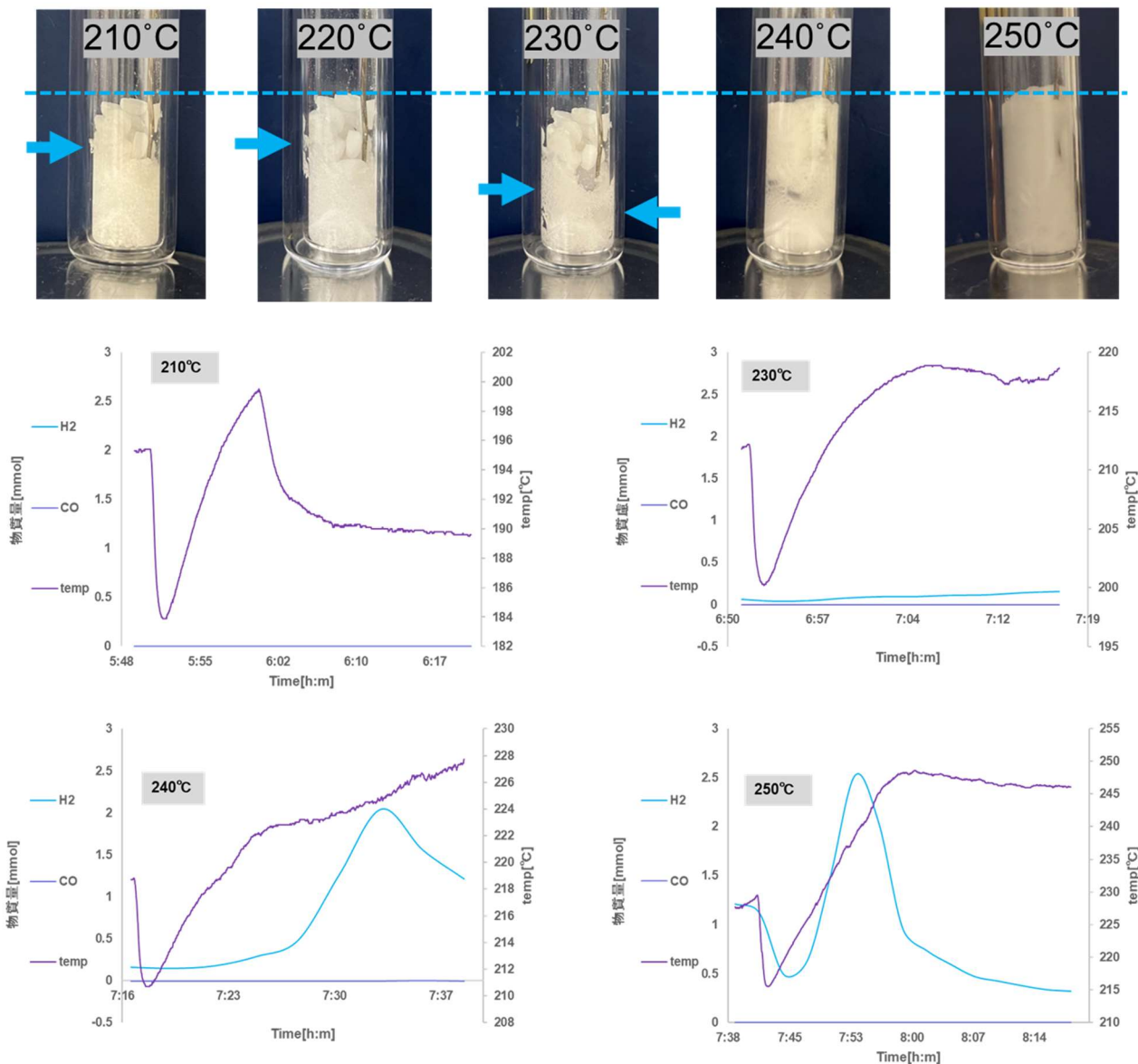
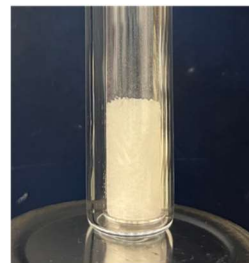
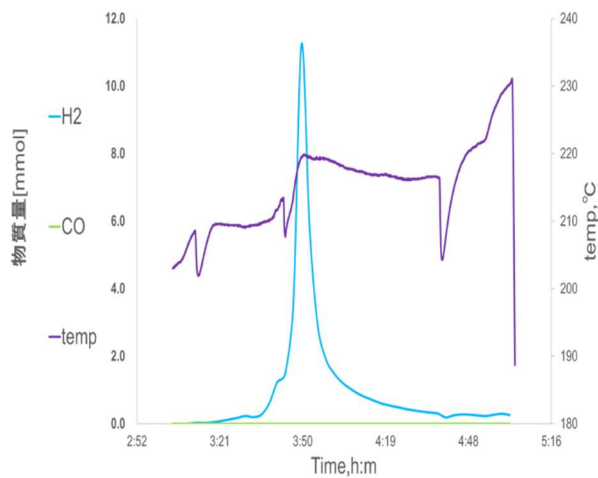


図 2.15. マッフル炉の各設定温度の試料の様子とその時の内部温度における発生ガス。

この結果より、試料温度（内部温度）が 200℃に達した設定温度 210℃の時から NaOH と SF の接触部分で溶け始めているのが確認できた。また、内部温度が 218℃になった設定温度 230℃の時に目視で確認できるほど溶けているのが確認できた。また、内部温度が 218℃の時には H<sub>2</sub> が発生し始め、内部温度が 223℃になったところで H<sub>2</sub> が急増していることが確認できた。発生した水素は CO が検出されていないことより、SF が SO に転換した時に発生する H<sub>2</sub> だと考えられる。このことより、NaOH と SF の共融温度は 200℃であり、223℃で SO 合成が始まることが確認できた。2.4.3 の試験は共融が始まる温度を確認しなかったため、ペレット形の NaOH と顆粒の SF で試験を行ったが、NaOH を顆粒に変更し、顆粒の SF と反応させれば、内部温度が 200℃の時にさらに共融が進行すると考察した。そのため、2.4.4 では NaOH と SF をどちらも顆粒にして、さらに試料同士をよく混合した上で加熱した。試験の結果を HCOONa:NaOH=1:1 を図 2.16 に、HCOONa:NaOH=1:2 を図 2.17 示す。



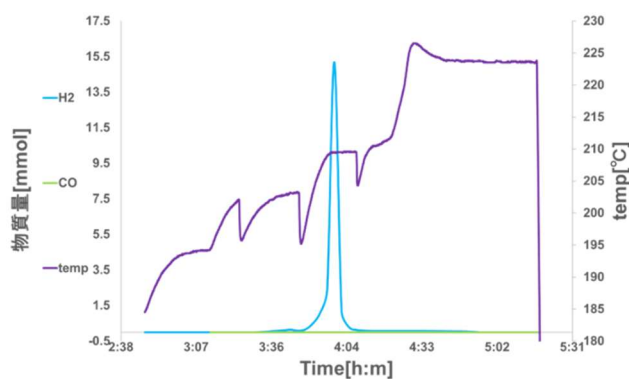


内部温度201°C



内部温度209°C

図 2.16. HCOONa:NaOH=1:1 の内部温度に対するガスと試料の様子。



内部温度200°C



内部温度203°C

図 2.17. HCOONa:NaOH=1:2 の内部温度に対するガスと試料の様子。

NaOH を顆粒に変化させても共融する温度は 200°C であった。しかし、SO 合成が始まる温度が HCOONa:NaOH=1:1 の時 209°C 付近、HCOONa:NaOH=1:2 の時 203°C 付近となっていたため、試料同士の接触面積を大きくすることで SO 合成が低い温度で起きることが確認できた。また、SF に対する NaOH の添加率を大きくすることで、さらに SO 合成を始める温度を低下させることができることが分かった。

最終的なプロセスにおいて SO を電気透析によって脱塩するため、SO を SF 合成の時に NaOH に添加する方法も検討した。SF の融点が 253°C<sup>[27]</sup>、SO の融点が 250~270°C<sup>[27]</sup>であることを踏まえると、NaOH と SO 反応系においても同じ挙動を示す可能性があると考え試験 2.4.5 を行った。2.4.5 の結果を図 2.18 に示す。

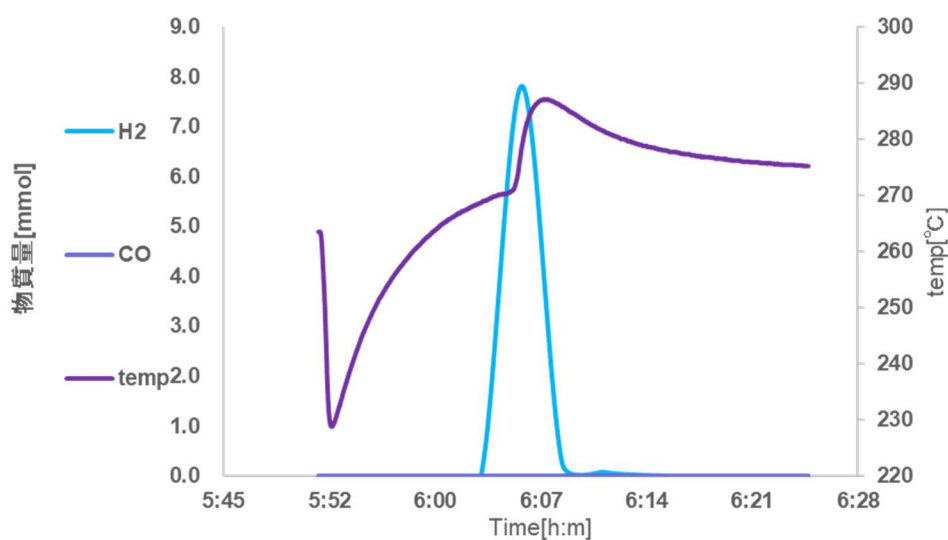
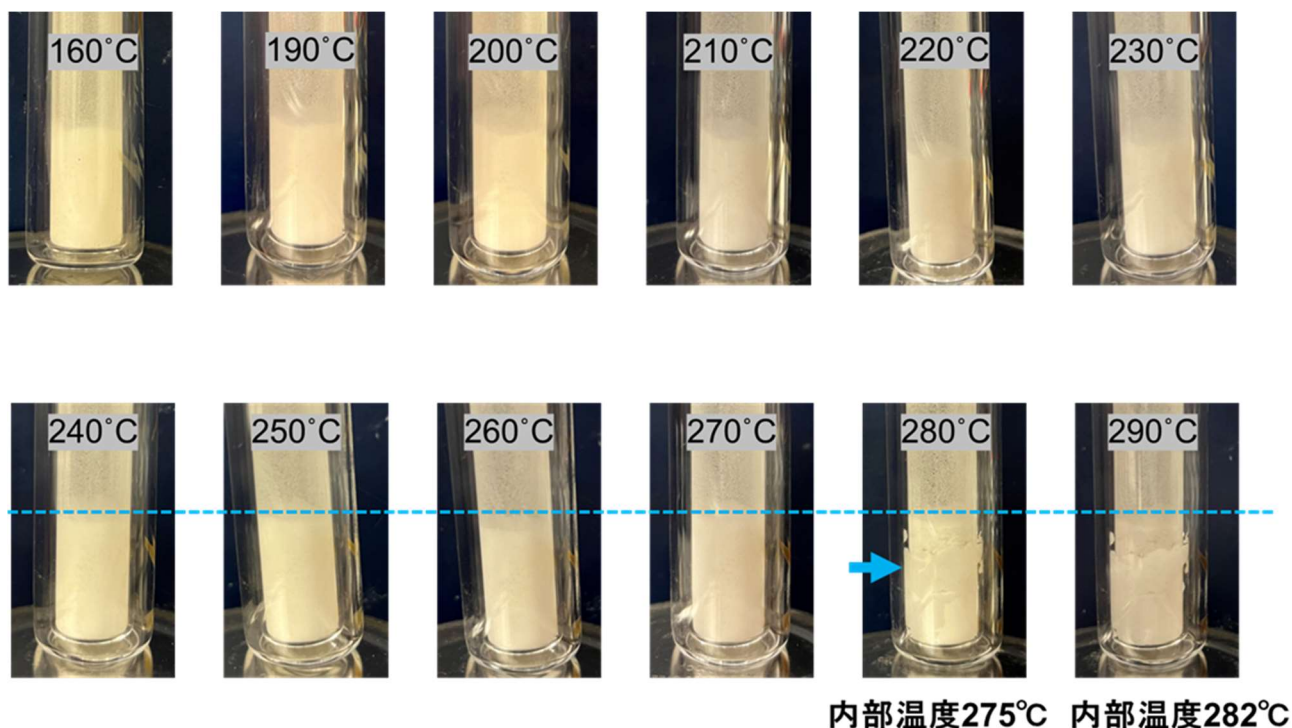


図 2.18.  $(\text{COONa})_2:\text{NaOH}=1:1$  の内部温度に対するガスと試料の様子.

内部温度 268°C 付近で SO 合成が確認できた。また 275°C になった時に目視で確認できるほど共融し始めたがそれより低い温度で共有を確認できなかった。以上の結果より SF を添加した方が低温での共融において優位だということが分かった。以上の結果より、2.4.6 試験では、NaOH に SF を添加し、2.4.3～2.4.4 の結果から分かった共融温度である 200°C でのオートクレーブを使った SF 合成試験を行った。2.4.6 試験のナトリウム基準での SF 収率および、SO、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  収率の結果を表 2.3 に示す。

表 2.3.NaOH 顆粒と HCOONa 顆粒の共融温度での攪拌試験のナトリウム基準収率.

| 温度<br>[°C] | HCOONa<br>収率[%] | (COONa) <sub>2</sub><br>収率[%] | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>収率[%] |
|------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| 200        | 17.0            | 28.1                          | 150.8                                    |

この結果より、NaOH が SF と共融すると、SF が迅速に SO と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に転化、さらに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の選択率が 60～80% になることが分かった。SF の熱分解反応が起きているため適切なプロセスでないと判断した。児玉信次郎らの先行研究<sup>[24]</sup>によると、高濃度 NaOH 水溶液 (5 mol/L) と加圧 CO の温度 90℃ 以下の試験において、SF の生成に成功している。(図 2.19、表 2.4) そのため先行研究よりも高い濃度である 10 mol/L、温度 130℃ での加熱試験を 2.4.7 で行った。しかし、2 Mpa で CO を充填したがオートクレーブ内の圧力を確認していたが、高温状態で 2.5 MPa の圧力が 1 MPa も減少しなかった。本研究では児玉らが得た NaOH の転換速度を得ることはできなかった。

表 2.4.各温度における SF の生成量.

Image deleted

Image deleted

図 2.19.反応圧力と反応時間の関係<sup>[24]</sup>

この試験では、NaOH が水に溶解しているため、流動している利点はあったが、NaOH 単体と比較すると、水分子が反応を阻害している可能性があると考えた。具体的には、先行研究では、反応器全体を混ぜることができる「横型ふりまぜ式電気炉」を使用していた。そのため、試料を攪拌翼で攪拌するよりも攪拌効率が良かったチオ考えた。他に 100℃を超えるアルカリ水溶液に対して、CO の溶解度が低下してしまった可能性がある。事実、先行研究では最大 85℃で試験をしていたが、本試験では 130℃で試験をした。また、水溶液中の電解質濃度が大きくなったことによって CO の溶解度が低下したこと可能性も考えられる。先行研究の報告にある反応条件範囲内でのみ検証可能な試験であり本研究における設定条件は最適ではなかったと判断した。

そのため、2.4.8 の試験で NaOH 粒子層を攪拌することによって NaOH 粒子表面の生成物層を破壊し、NaOH 表面を露出させることで SF への転換が大きくできないかと検討し行った。2.4.8 のナトリウム基準での SF 収率、およびその他の収率の結果を表 2.5 に示す。また、実験前後での試料の様子を図 2.20 に示す。

表 2.5. NaOH(顆粒)単体の加熱攪拌試験の炭素収率.

| 温度<br>[°C] | HCOONa<br>収率[%] | (COONa) <sub>2</sub><br>収率[%] | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>収率[%] | H <sub>2</sub><br>収率[%] |
|------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| 130-165    | 30.3            | 0                             | 1.59                                     | 1.2                     |



実験前



実験後

図 2.20.実験前後での試料の様子.

この収率結果より、仕込んだ NaOH、100 mol の内 SF に転換したのは 30.3%、H<sub>2</sub> が 1.2 mol/100 mol-Na であるため、SF の熱分解の式 ( $\text{HCOONa} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$ ) より Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は 2.40 mol-Na になる。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の過剰収率は大気中からの二酸化炭素吸収と考えられる。したがって、SF の選択率は 96.2%、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の選択率は 3.8% となる。また、試験は 2 MPa 充填すると吸収する速度が毎回同じであったため、CO と粒子の接触頻度が SF の合成に大きく関係していると考えられる。

(DSC を使用した試料の状態変化調査試験の結果)

本研究は、NaOH と HCOONa および (COONa)<sub>2</sub> の融点、共融点を調査するために試験を行った。最初に各試料単体で加熱した時の温度変化を図 2.21 に示す。

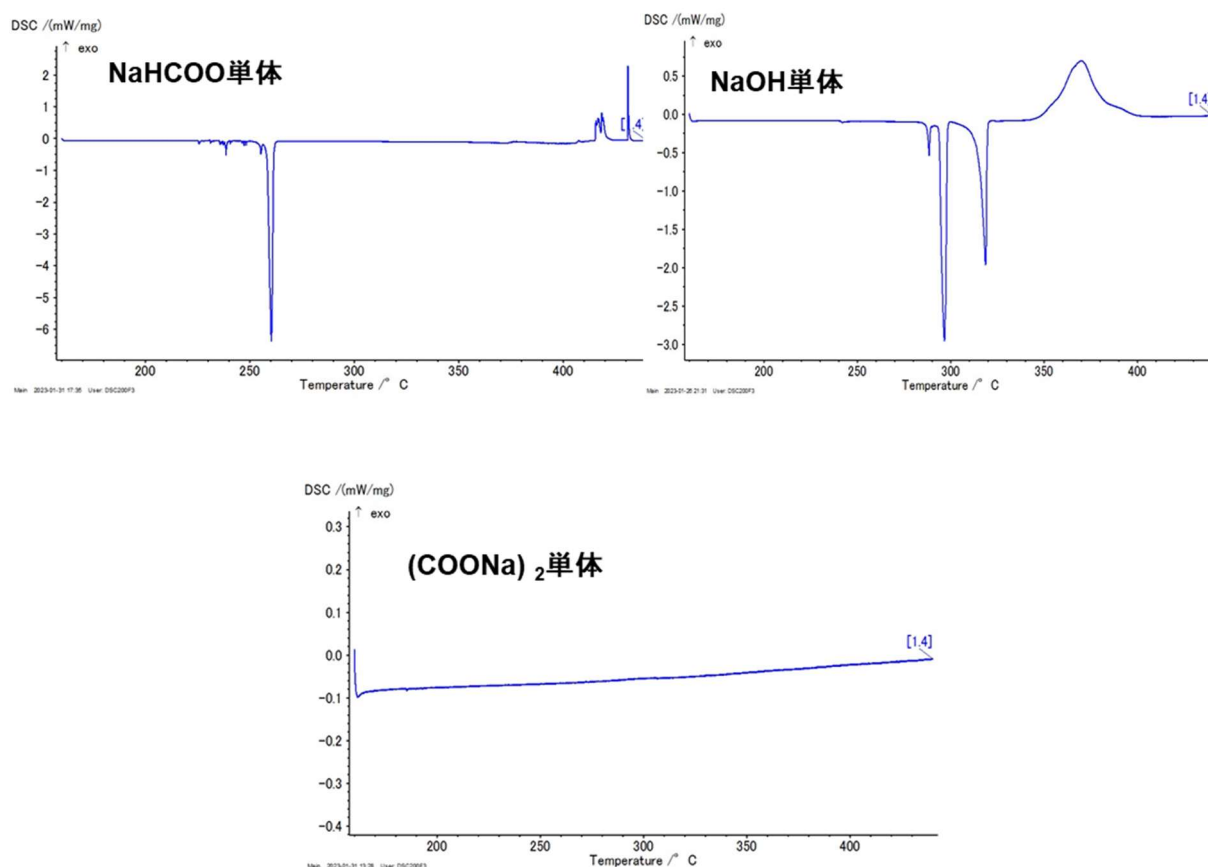


図 2.21.各試料単体の温度変化。

SF は 258℃で吸熱反応が起きていて、融点だと考えた。NaOH は 295℃、316℃で吸熱反応に対応するピークが確認できた。文献<sup>[27]</sup>に記してあるのは 318℃であるが、295℃の方がそのピークより大きい。NaOH は CO<sub>2</sub>を吸収しやすい物質であり、それによって融点が下がってしまった可能性が考えられる。また、本来の融点である 318℃の方がピークが小さいのは、融解によって NaOH に吸湿されていた水が発生し、NaOH と発熱反応を起こした可能性があると考えた。また、350℃～400℃に広い温度範囲で出ているピークも水の発熱反応によるものと考えられる。SO は文献値だと 250～270℃に融点があると記されていたが、今回の試験でその温度範囲にピークが全く見られなかった。

図 2.22 に NaOH に SF および SO をモル当量比 1:1、4:1、1:4 混合した試料の温度変化を示す。SF:NaOH=1:1 は 2.4.3 試験で確認した 206℃で共融点を確認できた。また、4:1 では 250℃に他の混合割合では見られないピークが確認できた。そのため、その点を共融点と考えた。、1:4 では 231℃で吸熱反応が確認できたので、共融点と考えた。

SO:NaOH=1:1 および 4:1 では吸熱反応が試験温度範囲で確認できなかった。また、278℃で発熱ピークが見られた。試験 2.4.5 では発生ガスは水素以外に確認できなかったため、発熱反応によって反応が起きていたが、反応機構までは定かではない。一方 SO:NaOH=4:1 では 288℃と 295℃で吸熱ピークを確認できた。295℃は NaOH の不純物である可能性が高いため、288℃が共融点であると確認できた。また、HCOONa と NaOH 系は共融点を確認できたので、図 2.23 に予想される相図を示す。また、258℃以上では SF が熱分解してしまうため、共融点を予想することが困難である。NaOH モル分率 0.2 のピークを 233℃と 208℃で取った場合の予想相図を図 2.24 に示す。これらの結果から、NaOH モル分率 0.3～0.4 でさらに低融点となる可能性がある。これは所定量で試験を行い実際に試料の様子を確認する必要がある。しかし、160℃でも SF の転換が進行した事実を踏まえると SF 合成のための条件として適切であるとはいえない。



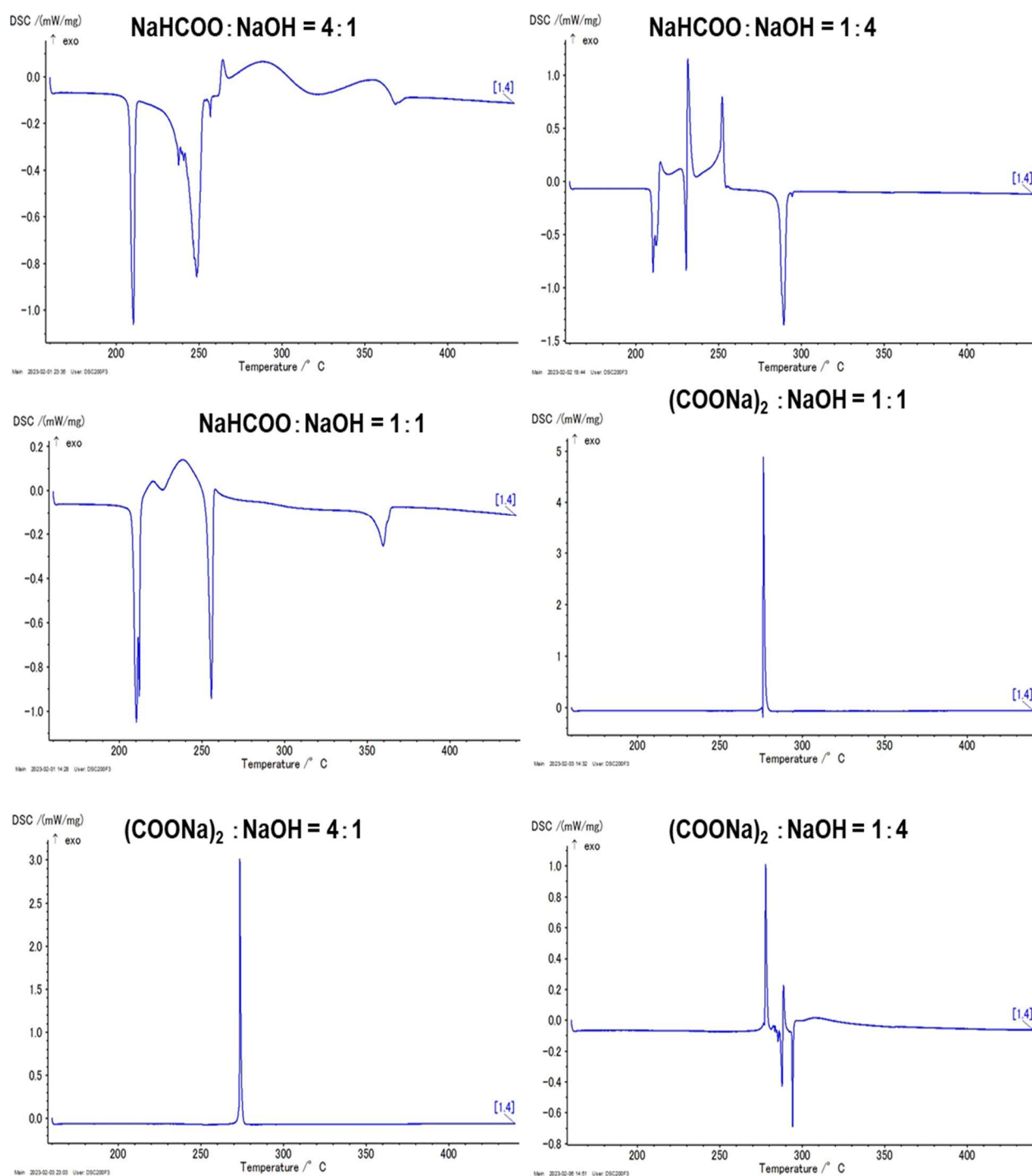


図 2.22. HCOONa および NaOH の所定量混合試料の温度変化.

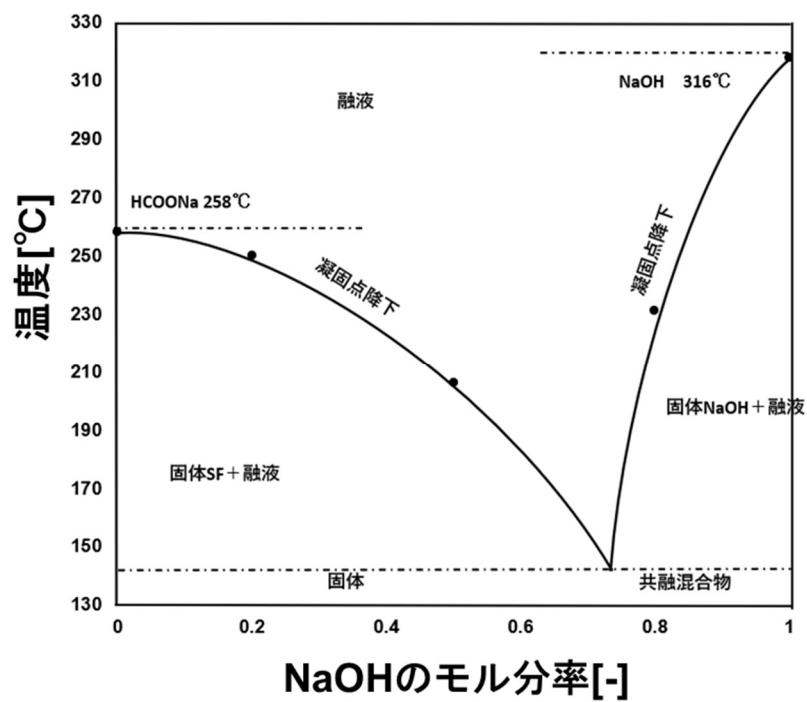


図 2.23.HCOONa と NaOH 系で予想した 2 成分系相図.

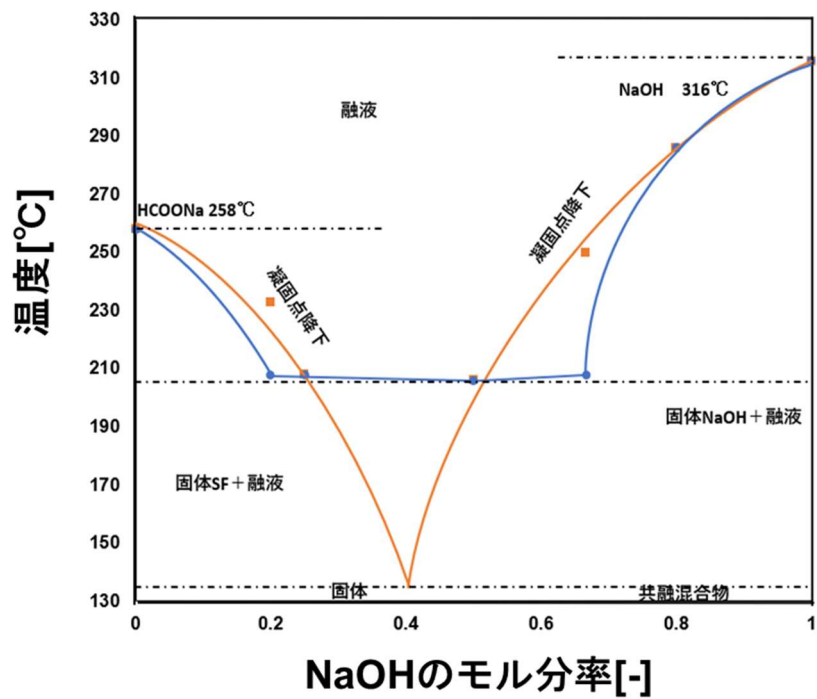


図 2.24.HCOONa と NaOH 系で可能性のある 2 成分系相図.

## 2.7 2 章まとめ

- ・活性炭を使用した SF 合成では、9.35%～17.40%の収率を確認できた。また、活性炭に NaOH が完全に担持されていない可能性も考えたが、②の結果によって、NaOH の内 97.9%～99.4%は担持できていることが確認できた。それによって、SF の収率に大きな変化はないため、活性炭に担持して行う SF 合成の収率を上げることは困難だと分かった。
- ・HCOONa と NaOH はモル当量比 1:1、1:2 で約 200℃で共融することが確認できた。また、共融している状態でも SO 合成が始まることが確認できた。(COONa)<sub>2</sub>と NaOH では HCOONa と NaOH の組み合わせよりも共融が始まる温度が高いことが分かった。
- ・共融点と SO 合成が始まる温度に大きくても約 10℃程しか差がないため、温度管理が厳重にできる装置を作製する必要があることが分かった。
- ・高濃度 NaOH 溶液での CO 加圧試験は児玉らが記した条件下のみで最適化が可能でそれ以外の条件を見出すことができなかった。
- ・NaOH の顆粒をオートクレーブに入れて攪拌することで NaOH の表面を更新し、CO との接触を促すことに成功した。今後の研究では、NaOH の表面をさらに効率よく更新できる装置の開発が望まれる。



### 3. シュウ酸ナトリウム合成

### 3.1 実験方法

緒言で示した研究概要に基づいて 2 章で合成した  $\text{HCOONa}$  が次のプロセスにおいて、どのアルカリ金属塩を添加させると  $\text{SO}$  の収率が大きくなるのか検討した。さらに  $\text{SF}$  に添加するアルカリ金属塩のモル比や温度条件を変更し、 $\text{SO}$  合成試験を実施した。本章では、何が  $\text{SO}$  の収率に依存しているかを明らかにする。

### 3.2 使用した試薬、試料

本研究で使用した試薬をいかに列挙する。

[ギ酸ナトリウム] (和光純薬製、顆粒)

[炭酸ナトリウム] (和光純薬製、顆粒)

[水酸化ナトリウム] (SIGMA-ALDRICH, pellet)

### 3.3 試験方法

$\text{SO}$  の合成実験は、 $\text{HCOONa}$  にアルカリ金属塩を添加し、 $\text{N}_2$  ガス (不活性ガス) 下で加熱して試料を反応させた。3.3.1 はマッフル炉による  $\text{N}_2$  ガス 300 mL/min を流通させながら加熱を行った試験、3.3.2 は 3.3.1 で  $\text{SO}$  収率が大きかった試験 ( $\text{HCOONa}$  と  $\text{NaOH}$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加試験) をオートクレーブによって加圧下で加熱攪拌を行った試験、3.3.3 同じく 3.3.1 で  $\text{SO}$  収率が大きかった試験 ( $\text{HCOONa}$  と  $\text{NaOH}$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加試験) をマッフル炉を使用して実験装置を変更した試験を再度行った。

#### 3.3.1 $\text{HCOONa}$ (顆粒) とアルカリ金属塩の流通式加熱試験 (林研究室で行われた先行研究)

実験装置には 2 章で使用した ADVANTEC 製 FUW242PA モデルマッフル炉を使用した。実験概略図を図 3.1 に示す。所定量の  $\text{SF}$  とアルカリ塩を添加して流通式加熱試験を行った。試薬を入れたインサートを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $\text{N}_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気した。熱電対によって試料の温度を測定し、それを GRAPHTEC 製データロガー (GL220 midi LOGGER) で 1 秒間隔で記録した。その後、試料を室温まで自然冷却した。試料を水で溶解しバイアル瓶に回収した。回収した試料の pH が 1 になるまで、塩酸を加え、酸処理したのち HPLC で分析した。

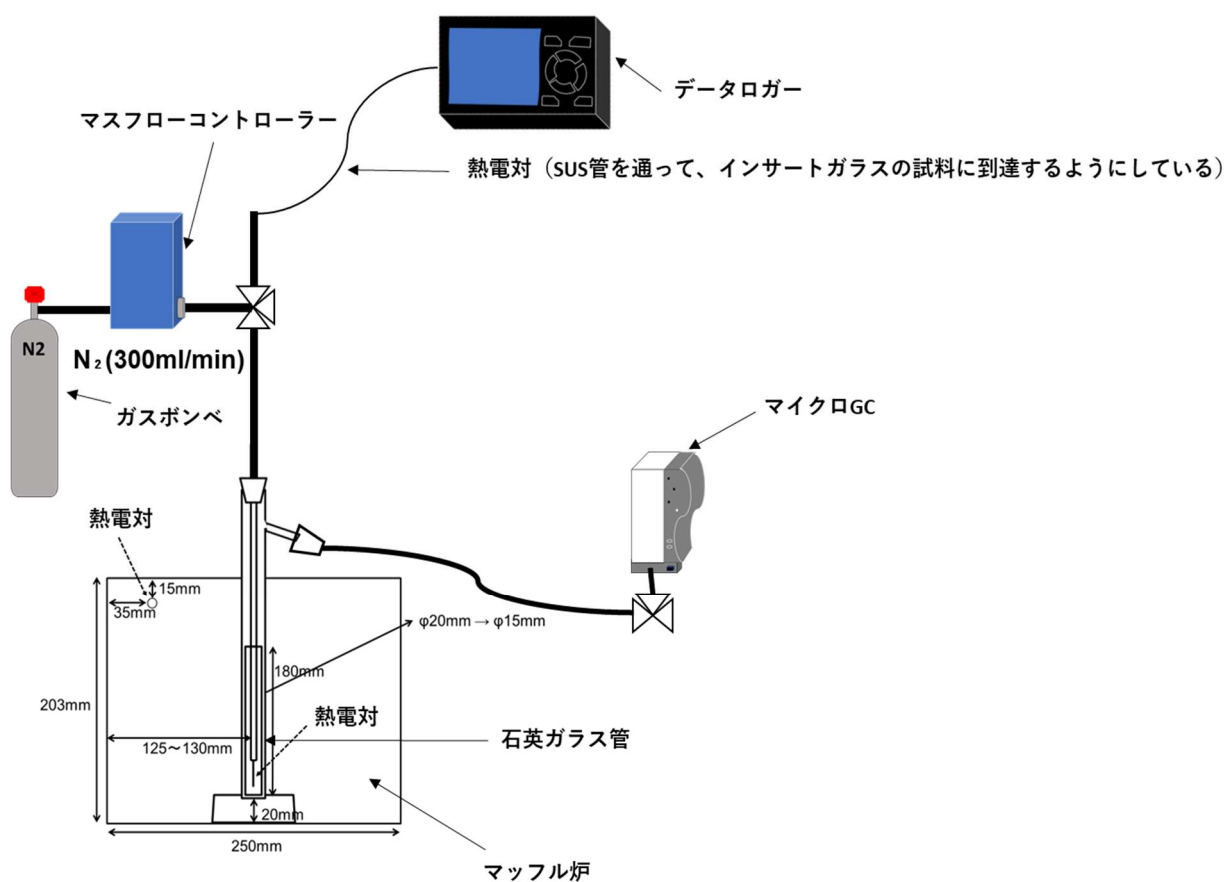


図 3.1. 実験概略図。

### 3.3.2 オートクレーブによる加圧下加熱試験

実験装置には耐圧硝子工業株式会社製品 TPR-1 型オートクレーブを用いた。オートクレーブの実物画像と模式図を図 3.2 に示す。SF 約 45 mmol と NaOH あるいは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  約 13.5 mmol の二つの反応系の実験を行った。試薬を直接オートクレーブ内に入れ、1 MPa の  $\text{N}_2$  ガスで置換を行った後、バッチ式で加熱した。NaOH 系は加熱機設定温度 280℃、300℃で  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  系は 300℃、360℃で攪拌翼回転数 100 rpm で加熱混合した。熱電対によってオートクレーブ内の気体の温度を測定し設定温度に達した瞬間からさらに 30 min、試料を加熱した。その後、試料を室温まで自然冷却した。オートクレーブ内で発生したガスは自静圧と  $\text{N}_2$  ガス 1 MPa で 3 回置換することによってガスバックに回収した (NaOH、280℃実験のみ)。回収したガスはマイクロ GC によって定性・定量分析した。さらにオートクレーブを開封し生成物固体を水で溶解しバイアル瓶に回収した。回収した試料が pH1 になるまで塩酸 (約 5~6 mL) を加え、100 mL メスフラスコに移し希釈した。これを HPLC にて定量分析した。

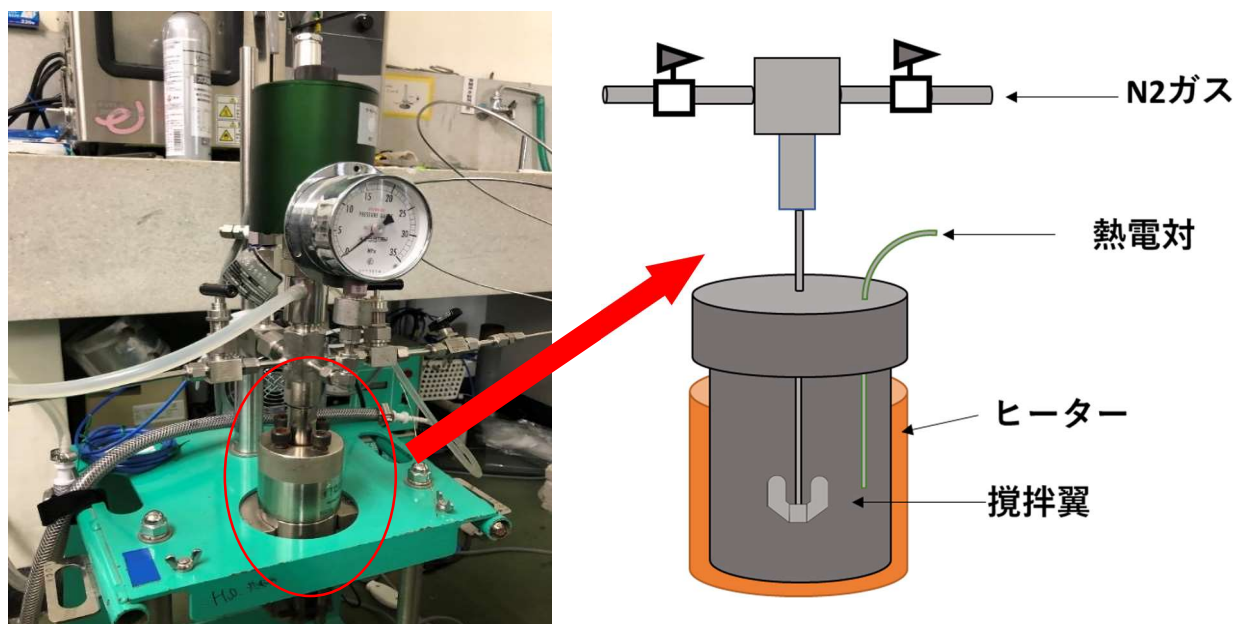


図 3.2.使用したオートクレーブの写真とオートクレーブ内の模式図.

### 3.3.3 マッフル炉による $\text{N}_2$ ガス流通式装置にガス分析装置を導入した試験

実験装置と実験概略図は 2.4.3 と同様である。

SF 約 45 mmol と NaOH あるいは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  約 13.5 mmol、45 mmol の二つの反応系の実験を行った。試薬を入れたインサートを外管ガラスに挿入し 160℃ に熱したマッフル炉で 90 min 加熱し、試料採取の時に試料が吸水した水やガラス器具に付着している水を除いた。その後室温に戻った後、マッフル炉中で 280℃、300℃、360℃ で加熱した。実験中は  $\text{N}_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気した。熱電対によって試料の温度を測定しながら 60 min 加熱反応させた。その後、試料を室温まで自然冷却した。また、マイクロ GC によって実験中は約 2.30 min 間隔で発生ガスを測定していたため、発生ガスが出ていないことを確認してから、試料が入ったインサートを外管ガラスから取り出した。発生ガスの収率計算はガスバックに回収したガスをマイクロ GC によって定量分析して測定した値を参考にした。冷却後、試料を水で溶解しバイアル瓶に回収した。回収した試料はあらかじめ、加熱準備しておいた全有機体炭素計によって IC 分析した。また、回収した試料の pH が 1 になるまで、塩酸を加え、酸処理したのち HPLC 分析した。また生成物固体にメチルエチルケトンを加え、有機物質を抽出し、それを NMR 分析した。

### 3.3.4 マッフル炉による NaOH(顆粒状)と $\text{HCOONa}$ (顆粒状)の急速昇温試験

実験装置と実験概略図は 2.4.3 と同様である。

22.5 mmol の NaOH と 22.5 mmol の SF をインサートチューブに入れて混合した。試薬を入れたインサートを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $\text{N}_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気し、熱電対によって試料の温度を測定した。160℃ に熱したマッフル炉で 90 min 加熱し、試料採取の時に試料が吸水した水やガラス器具に付着している水を除いた。試料が室温に戻ったら、外管ガラスにテープヒーターを巻いて、200℃ 設定 ( $\text{HCOONa}$  と NaOH の共融温度) にして加熱

した。設定温度を 5℃ ずつ上昇させていき、試料温度が 200℃ に達してから 5 min, 200～205℃ で加熱し、その後すぐに、390℃ のマッフル炉に入れて急速に昇温した。マッフル炉に入れてから 60 min 加熱した。(図 3.3) その後、試料を室温まで自然冷却した。冷却後、試料を水で溶解しバイアル瓶に回収した。回収した試料はあらかじめ、加熱準備しておいた全有機体炭素計によって IC 分析した。また、回収した試料の pH が 1 になるまで、塩酸を加え、酸処理したのち HPLC 分析した。

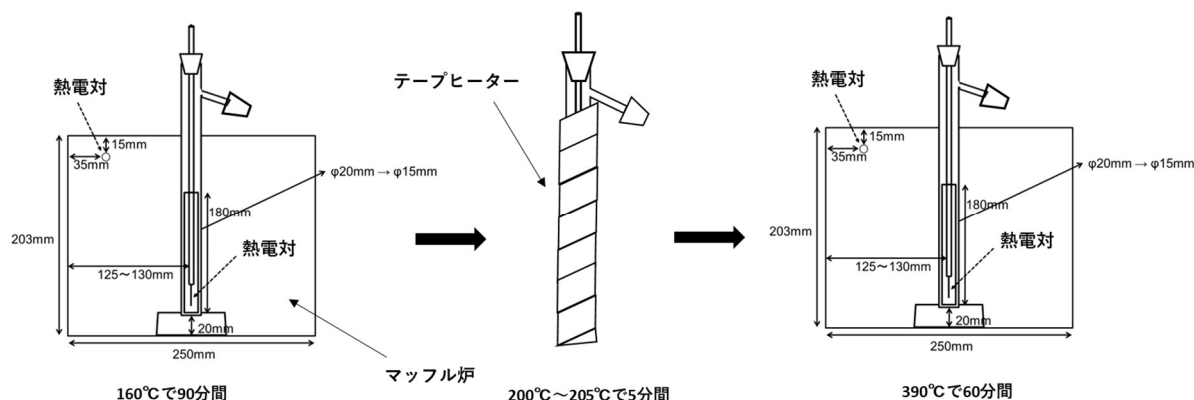


図 3.3.加熱手順.

### 3.3.5 マッフル炉による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (顆粒状) と $\text{HCOONa}$ (顆粒状) の急速昇温試験

実験装置と実験概略図は 2.4.3 と同様である。

45 mmol の  $\text{NaOH}$  と 45 mmol の  $\text{SF}$  をインサートチューブに入れて混合した。試薬を入れたインサートを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $\text{N}_2$  ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気し、熱電対によって試料の温度を測定した。160℃ に熱したマッフル炉で 90 min 加熱し、試料採取の時に試料が吸水した水やガラス器具に付着している水を除いた。90 min 後 160℃ ～ 165℃ をキープしたまま、390℃ のマッフル炉に入れて急速に昇温した。マッフル炉に入れてから 60 min 加熱した。その後、試料を室温まで自然冷却した。冷却後、試料を水で溶解しバイアル瓶に回収した。回収した試料はあらかじめ、加熱準備しておいた全有機体炭素計によって IC 分析した。また、回収した試料の pH が 1 になるまで、塩酸を加え、酸処理したのち HPLC 分析した。

### 3.3.6 電気炉による $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (顆粒状) と $\text{HCOONa}$ (顆粒状) の急速昇温試験

試験装置を図 3.4 に示した。また、試料の様子を図 3.5 に示す。

10 mmol の  $\text{NaOH}$  と 10 mmol の  $\text{SF}$  をインサートチューブに入れて混合した。試薬を入れたガラスボードを外管ガラスに挿入しマッフル炉中で加熱した。実験中は  $\text{N}_2$

ガスを 300 mL/min でガラス管内に通気し、熱電対によって試料の温度を測定した。

試料はあらかじめ、真空乾燥機によって乾燥しておき、試験前に  $\text{N}_2$  ガスによってさらに試料を乾燥した。ガラスボードに針金 (熱電対に取り付けた) をひっかけてガラス管内を引っ張ることで、試料が移動できるようにした。熱電対を装置外側から引き (熱電対全体を 290mm 引く) 390℃ の電気炉に入れて急速に昇温した。電気炉に入れてから 60 min 加熱した。その後、試料を室温まで自然冷却した。冷却後、試料を水で溶解し回収した。回収した試料はあらかじめ、加熱準備しておいた全

有機体炭素計によって IC 分析した。また、回収した試料の pH が 1 になるまで、塩酸を加え、酸処理したのち HPLC 分析した。

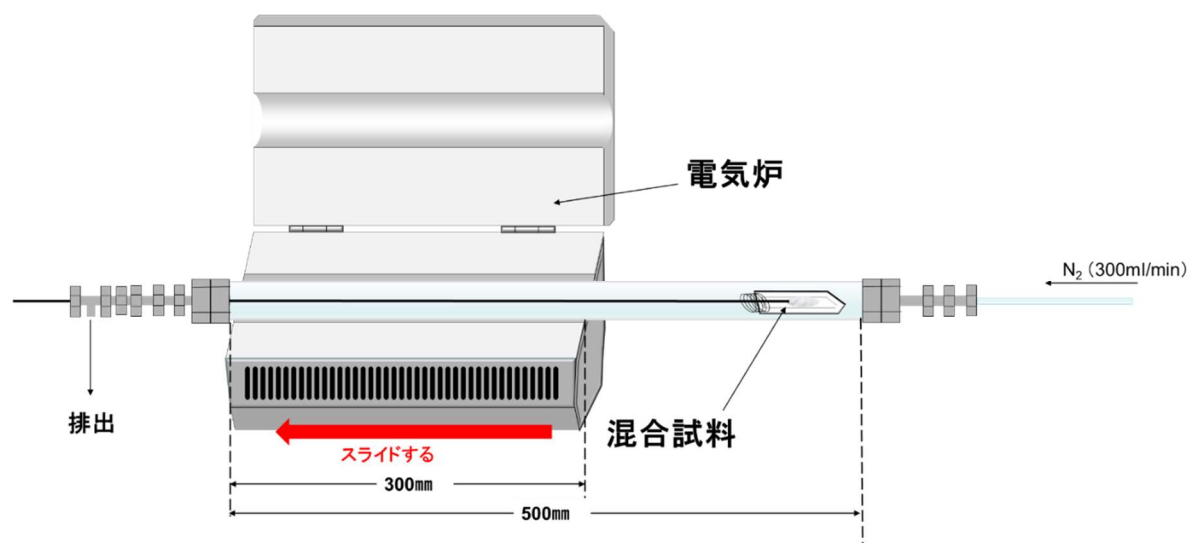


図 3.4.試験装置.



図 3.5.試料の様子.

### 3.4 生成物試料の分析方法

#### 3.4.1 HPLC による生成物固体の定性・定量分析

2.5.1 と同様の方法

#### 3.4.2 マイクロ GC によるガスの定性・定量分析

2.5.2 と同様の方法

#### 3.4.3 全有機炭素計 (TOC) による有機塩・炭酸塩の定量分析

2.5.3 と同様の方法

### 3.5 結果および考察

SO 合成に関する試験を 3.3.1 から 3.3.5 の順に結果を示し、各試験に関して考察する。SO 合成実験によって、SO 収率は図 3.6 に示すように、仕込んだ SF の全炭素量で HPLC によって分析された SO の全炭素量を割ることによって計算した。(例えば、SF が 2 mmol で、SO 収率が 50%、SF 収率が 50%であった場合、SO 量が 0.5 mmol、SF 量が 1 mmol となる。)

$$\begin{aligned} (\text{COONa})_2 \text{の収率} &= \frac{(\text{COONa})_2 \text{の炭素量(シュウ酸ナトリウムの物質量の2倍)}}{\text{HCOONaの炭素量}} \\ \text{HCOONaの収率} &= \frac{\text{未反応HCOONaの炭素量}}{\text{HCOONaの炭素量}} \end{aligned}$$

図 3.6. SO 収率の計算方法.

SF からの SO 合成に関しては、表 3.1 に示すように NaOH を添加した SF を 390℃ に加熱することで最大 SO 収率 86%、NaH を 2wt% 添加した SF を 390℃ に加熱することにより 95% (平均) の SO 収率が得られるとの報告<sup>[28]</sup>があった。本研究室においても表 3.2 に示すように様々なアルカリ金属塩と SF の所定量混合物の加熱を行い、SO 収率を確認した(3.3.1 の結果)。この試験結果の中には NaOH を SF に添加して行った結果も含まれているが、最大収率は 84.3% であった。これは先行研究とは加熱温度が異なることや NaOH の添加量が異なるためだ。NaOH を SF に添加した場合 SO が生成しても、添加量を増加させることで SO の熱分解が促進されてしまうことが分かる。さらに NaOH の添加によって反応温度を大きく低下できることも確認できた。

また、添加量と SO 収率のグラフを温度によって作成した場合、それぞれのグラフの極大値 (SO 収率) は温度が大きくなるほど大きくなると考えられる。図 3.7 にグラフの概形を示した。

本研究では、Lakkaraju らの NaH 添加による SO 収率を上回る収率を得るために、NaH よりも安全

で安価な試薬である  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加することで SO 収率を上げようと検討した。宋戸らの先行研究<sup>[29]</sup>によりアルカリ金属ギ酸塩は次の 2 つの反応をすることが確立されていた。熱分解式を図 3.8 に示す。この二つの反応の内、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が生成する反応 SF の熱分解反応であり、抑制しなければならない。ここで SF に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加することで熱分解を抑制しようと考えた。また、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  には触媒の機能も期待して添加した。Gorski らの先行研究<sup>[30]</sup>の結果を表 3.3 に示した。先行研究では SF に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加し、加熱した試験結果がすでに報告されていた。そのため、5wt%よりもさらに多い量を添加することで、SO 収率がどのように変化するかを確認した(表 3.2)。その結果 SO の選択率と収率は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加によって飛躍的に高まることがわかった。

表 3.1. Prasad S. Lakkaraju らによる報告<sup>[28]</sup>。

| 触媒   | Entry | 温度[°C] | 加熱時間[分] | 添加率[wt%] | SO収率[%] |
|------|-------|--------|---------|----------|---------|
| NaH  | 1     | 390    | 10      | 2        | 92      |
|      | 2     | 390    | 10      | 2        | 99      |
|      | 3     | 390    | 8       | 2        | 93      |
| NaOH | 1     | 390    | 20      | 2.5      | 74      |
|      | 2     | 390    | 30      | 2.5      | 68      |
|      | 3     | 390    | 40      | 2.5      | 86      |
|      | 5     | 350    | 15      | 0        | 0.9     |
|      | 6     | 350    | 30      | 0        | 0.5     |

表 3.2.SF に炭酸塩を添加して加熱したときの OA 収率(ID.1～16) および水酸化物に添加して加熱したときの OA 収率(ID.17～43)。

| No | 添加試料                     | 添加試料/ $\text{HCOONa}$ [-] | 温度[°C] | SO収率[%] |
|----|--------------------------|---------------------------|--------|---------|
| 1  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0                         | 410    | 40.4    |
| 2  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0                         | 360    | 2.1     |
| 3  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.1                       | 360    | 22.3    |
| 4  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.3                       | 360    | 59.2    |
| 5  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.5                       | 360    | 91.0    |
| 6  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 1                         | 360    | 97.7    |
| 7  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 1.5                       | 360    | 96.9    |
| 8  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 2                         | 360    | 96.3    |
| 9  | $\text{Li}_2\text{CO}_3$ | 0.3                       | 360    | 14      |
| 10 | $\text{K}_2\text{CO}_3$  | 0.3                       | 360    | 0.8     |
| 11 | $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ | 0.3                       | 360    | 0.8     |
| 12 | $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ | 0.3                       | 360    | 0.6     |
| 13 | $\text{MgCO}_3$          | 0.3                       | 360    | 1.5     |
| 14 | $\text{CaCO}_3$          | 0.3                       | 360    | 0.1     |
| 15 | $\text{SrCO}_3$          | 0.3                       | 360    | 40.1    |
| 16 | $\text{BaCO}_3$          | 0.3                       | 360    | 49.6    |



| No | 添加試料                | 添加試料/HCOONa[-] | 温度[°C] | SO収率[%] |
|----|---------------------|----------------|--------|---------|
| 17 | NaOH                | 0.1            | 280    | 16.35   |
| 18 | NaOH                | 0.2            | 280    | 73.47   |
| 19 | NaOH                | 0.4            | 280    | 57.24   |
| 20 | NaOH                | 0.5            | 280    | 18.8    |
| 21 | NaOH                | 0.1            | 360    | 78.79   |
| 22 | NaOH                | 0.2            | 360    | 84.3    |
| 23 | NaOH                | 0.4            | 360    | 62.22   |
| 24 | NaOH                | 0.5            | 360    | 51.79   |
| 25 | NaOH                | 1              | 360    | 31.36   |
| 26 | NaOH                | 0.3            | 250    | 2.07    |
| 27 | NaOH                | 0.3            | 260    | 7.92    |
| 28 | NaOH                | 0.3            | 270    | 12.36   |
| 29 | NaOH                | 0.3            | 275    | 15.84   |
| 30 | NaOH                | 0.3            | 280    | 77.59   |
| 31 | NaOH                | 0.3            | 300    | 73.44   |
| 32 | NaOH                | 0.3            | 320    | 72.28   |
| 33 | NaOH                | 0.3            | 340    | 69.9    |
| 34 | NaOH                | 0.3            | 350    | 67.96   |
| 35 | NaOH                | 0.3            | 360    | 71.21   |
| 36 | LiOH                | 0.3            | 360    | 43.3    |
| 37 | KOH                 | 0.3            | 360    | 63.3    |
| 38 | RbOH                | 0.3            | 360    | 72.3    |
| 39 | CsOH                | 0.3            | 360    | 74.3    |
| 40 | Mg(OH) <sub>2</sub> | 0.3            | 360    | 68.8    |
| 41 | Ca(OH) <sub>2</sub> | 0.3            | 360    | 0.2     |
| 42 | Sr(OH) <sub>2</sub> | 0.3            | 360    | 6.9     |
| 43 | Ba(OH) <sub>2</sub> | 0.3            | 360    | 17      |

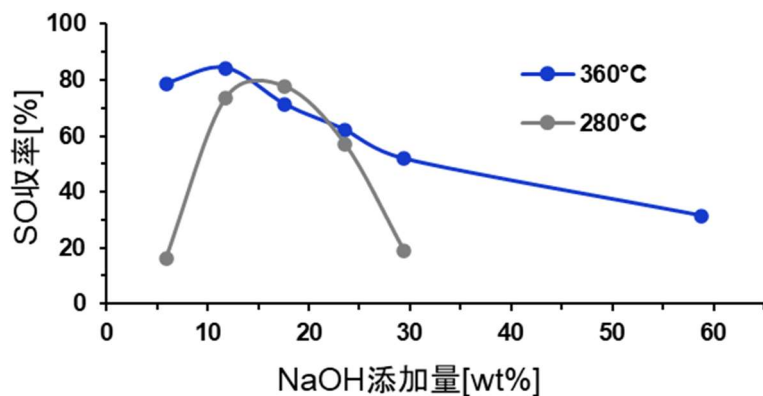


図 3.7. NaOH/SF 比と SO 収率の関係.

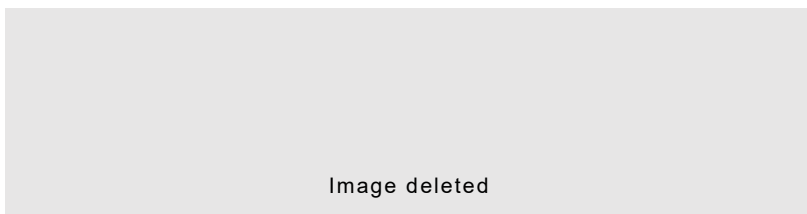


図 3.8. アルカリギ酸塩の熱分解式<sup>[29]</sup>.

表 3.3. Gorski らによる SF に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加した試験の SO 収率.

| 触媒                       | 温度[°C] | 加熱時間[分] | 添加率[wt%] | SO収率[%] |
|--------------------------|--------|---------|----------|---------|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0      | 詳細不明    | 5        | 34      |

つまり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で  $2\text{HCOONa} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$  で示される SF の熱分解反応よりも  $2\text{HCOONa} \rightarrow (\text{COONa})_2 + \text{H}_2$  (ターゲット反応) で示される SO 合成が優位となって反応したのは平衡論と反応速度論的な知見から説明できる。

平衡論的な観点から考察すると、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が生成される SF の熱分解は抑制されたと考えられる。反応速度論的な観点からは図 3.9 のグラフで示したように、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加量を増やすことによって SF の転換率が増大しているため  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が触媒的な働きをしていることになる。

この結果より SO の収率が大きかった SF と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  および NaOH 添加について加圧下で行うことで  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が発生する熱分解反応をさらに抑制できないか確認するために試験 3.3.2 を行った。試験の結果を表 3.4 に示した。

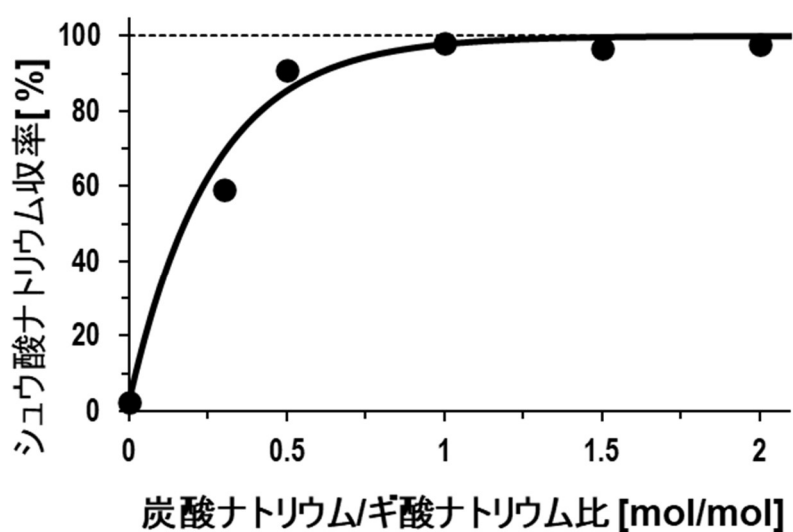


図 3.9.  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SF}$  比と SO 収率の関係.

表 3.4. オートクレーブによる加圧条件下加熱試験のギ酸ナトリウム中炭素基準収率.

| No | 添加試料                     | $\text{NaOH}$ or $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / $\text{HCOONa}$ [-] | 温度<br>[ $^{\circ}\text{C}$ ] | $\text{HCOONa}$<br>収率 [%] | $(\text{COONa})_2$<br>収率 [%] |
|----|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1  | $\text{NaOH}$            | 0.3                                                             | 280                          | 21.1                      | 18.0                         |
| 2  | $\text{NaOH}$            | 0.3                                                             | 300                          | 20.3                      | 16.8                         |
| 3  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.3                                                             | 300                          | 30.5                      | 31.7                         |
| 4  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.3                                                             | 360                          | 0.0                       | 27.8                         |

図 3.10 に SF に  $\text{NaOH}$  を添加した際の 3.3.1 の流通実験 (マッフル炉を用いた実験) との OA 収率、SF に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加した際のそれを示した。

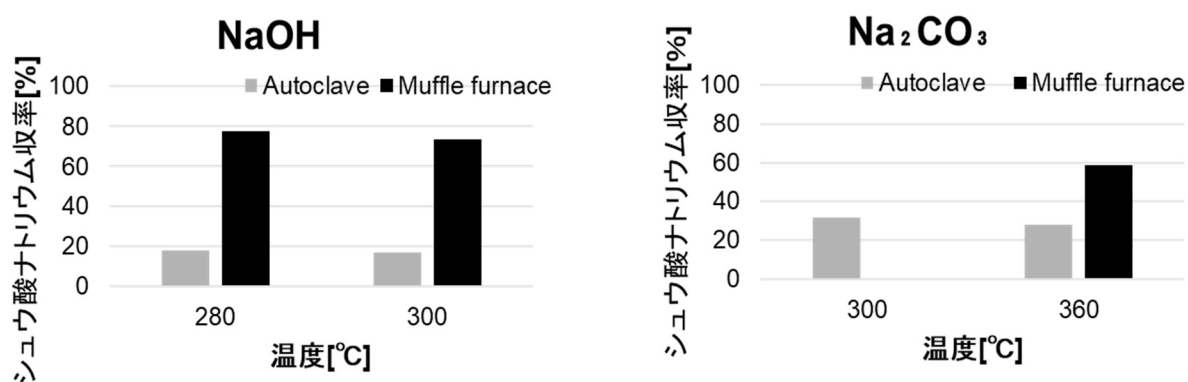


図 3.10. 試験(3.3.1)との比較

NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加のどちらの場合においてもマッフル炉を使った流通式実験の方が OA 収率が大きいことが分かった。これはオートクレーブを使った試験では反応によって発生したガス(主に H<sub>2</sub>、CO) で加圧されたため SF から SO と H<sub>2</sub> が発生するターゲット反応 (SO 合成反応) が起こらなかったためだと考えた。宍戸らの先行研究によると<sup>[29]</sup> SF を単味で 0～600℃で通気加熱した場合、330℃付近で SF が反応し Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CO、H<sub>2</sub> を生成する反応が起き、380℃付近でこの反応に加えて上記のターゲット反応が起きていた。(図 3.11)

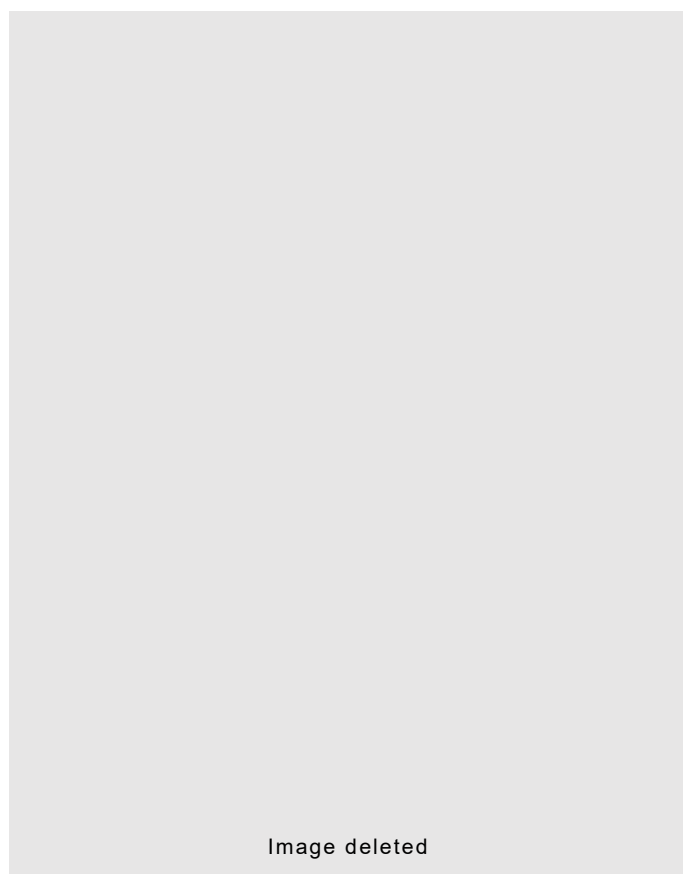


図 3.11. 宍戸らの先行研究<sup>[29]</sup>.

NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は触媒として働くため、混合物の方が単味も低温でそれぞれの反応が起きていると予想できるが発生順序に相違はないと考えた。その為、二つの反応が平行して進行する前の SF 分解反応によって CO、H<sub>2</sub>が発生し、それがオートクレープ内に残存するためにターゲット反応が進行しなかったと考えた。また、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加の場合、過去に林研究室で調査した HCOONa:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= 1:1 の DSC の結果 (図 3.12) より 350℃付近から SO が生成されていることが分かった。その為、設定温度が 300℃では OA 収率が 0%になっていると考えた。

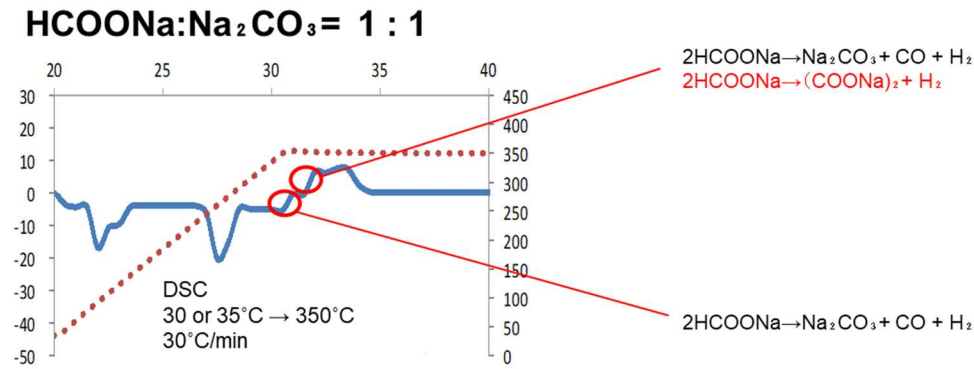


図 3.12.HCOONa:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= 1:1 の DSC 結果 (30℃→350℃) .

また、3.3.2 の試験で No.1 のみガスの分析も行ったためその結果を表 3.5 に示す。

表 3.5.No.1 のガスの定性定量分析結果.

|        | HCOONa | NaOH | → | (COONa) <sub>2</sub> | HCOONa | H <sub>2</sub> | CO   |
|--------|--------|------|---|----------------------|--------|----------------|------|
| [mmol] | 100    | 30.0 | → | 9.0                  | 21.1   | 39.3           | 13.3 |

SO と SF の収率よりターゲット反応以外に起きている副反応を考えた。副反応として Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CO、H<sub>2</sub> が生成される熱分解反応が起きていることから、発生した CO より反応した SF 量 26.6 mmol を算出した。次に、SO 合成の時に生成される H<sub>2</sub> よりも大幅な H<sub>2</sub> が生成していたため、生成ガスとして H<sub>2</sub> のみが生成する反応 (HCOONa + NaOH → Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>) より反応した SF 量 16.9 mmol を求め、残りは次の分解反応をしたと考えた。(HCOONa → Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + C)。しかし、水が発生する反応は考えづらいため、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の定量分析も行う必要があると検討した。そのため、再び SO の収率が比較的大きかった流通式の試験を 3.3.3 で行うことにした。さらに、ガスおよび炭酸塩の分析を行った。SF45 mmol を 100 mmol (炭素基準にする) に換算して考える。また、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加に関しては全有機体炭素計の検量線校正を施し実験ガスの採取ミスがない二回目の実験 (No.4,5) について考えた。表 3.6 にそれぞれの実験条件で得られた、SO、SF、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の収率結果を示した。

表 3.6.試験(3.3.3)によって得られた生成物の収率

| No | 添加試料                            | NaOH or Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / HCOONa [-] | 温度℃] | 炭素基準収率 [%] |                      |                |      |                 |                                 |
|----|---------------------------------|------------------------------------------------------|------|------------|----------------------|----------------|------|-----------------|---------------------------------|
|    |                                 |                                                      |      | HCOONa     | (COONa) <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| 1  | NaOH                            | 1.0                                                  | 280  | 1.15       | 68.8                 | 78.3           | 0    | 0               | 27.8                            |
| 2  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0.3                                                  | 360  | 34.4       | 54.4                 | 33.1           | 3.21 | 0               | 28.6                            |
| 3  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1.0                                                  | 360  | 1.3        | 92.0                 | 51.6           | 2.35 | 0.33            | 88.8                            |
| 4  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0.3                                                  | 360  | 35.8       | 56.0                 | 33.1           | 2.97 | 0               | 31.8                            |
| 5  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1.0                                                  | 360  | 1.79       | 93.1                 | 52.3           | 1.55 | 0               | 98.8                            |

SFとNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の当量比1.0と0.3実験は生成物質に褐色の固体が生じていたため、実験を二回行い再現性を確かめたために二つ結果がある。この結果より、NaOH添加に関しては、SFの68.8%が①の反応、27.8%が③の副反応に使われたことが分かる(COが発生していないことより③式と考えた)。NaOHは29.3 mmol投入し、③の反応によって、27.8 mmol使われていることより、NaOHの全体量の94%はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>になることが分かった。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加に関してはモル当量比によって異なり0.3の方が、SFの56%が①の反応、5.94%が②の副反応に使われたことが分かる。また、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は29.9 mmol投入して28.9 mmol回収できたので全体の96%回収できた。同様に1.0の方はSFの93.1%が①の反応、3.11%が②の副反応に使われたことが分かる。またNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は99.8 mmol投入して、97.1 mmol回収できたので、全体の97%回収できた。これは化学平衡関係から投入した分、同じだけ回収できると考えられるからだ。

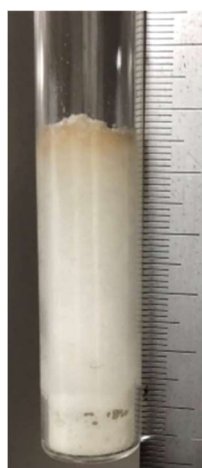
①  $2\text{HCOONa} \rightarrow (\text{COONa})_2 + \text{H}_2$  (ターゲット反応)

②  $2\text{HCOONa} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$

③  $\text{HCOONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$

また回収しきれなかったSF(NaOH添加…2.6 mmol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加[0.3]…2.1 mmol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加[1.0]…1.9 mmol)は有機化合物になったと考えられる。

また、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の添加試験の試験後の試料の様子を図3.13示す。



No.4



No.5

図 3.13. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加試験で得た固体生成物.

試験終了後の固体生成物の試料上面が茶色に変色していることが確認できる。このことから有機化合物が合成された可能性があると考えた。図 3.14 に No.4、図 3.15 に No.5 の NMR 分析の結果を示した。

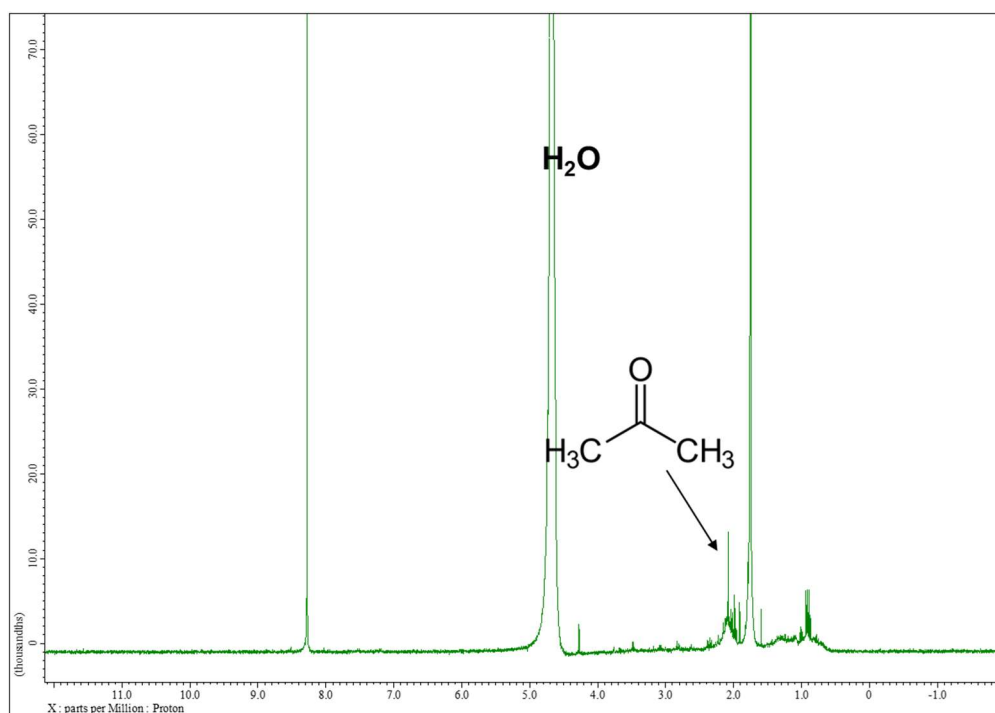


図 3.14.No.4 の NMR 分析結果.

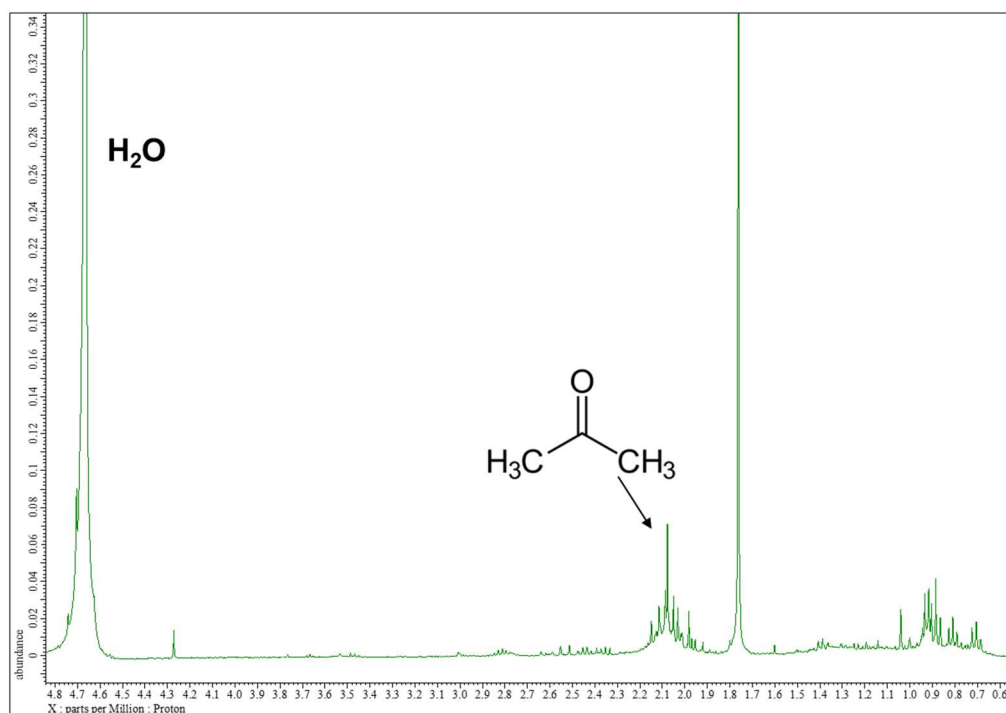


図 3.15.No.5 の NMR 分析結果.

NMR の結果<sup>[31]–[32]</sup>より、ジメチルエーテルになった可能性があるが有機化合物については同定が不十分であった。宍戸ら<sup>[33]</sup>や Banerjee<sup>[34]</sup>ら（表 3.7）によると有機物ができる可能性が示唆されていた。宍戸らが示していることは、アルカリ炭酸塩が金属触媒や溶剤を使用せず高温高压下（320℃、60bar）で HCOONa、OA およびその他アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸メチルへ転換されるということだ。

Banerjee らによるとプロピオン酸、コハク酸、エチレンが確認できている。同様に増炭や不飽和結合生成が今回の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・SF 系でも起こりえる可能性があり、それによって有機物ができる可能性がある。そのため、この系における有機化合物の同定や生成機構の予想は今後の課題である。

表 3.7. Banerjee らによる有機化合物生成の結果<sup>[34]</sup>.

Image deleted

また、200℃での共融が確認できた HCOONa:NaOH= 1:1 の反応系において、図 3.8 の宍戸らによる Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成される熱分解反応を抑えることができれば、SF 合成からスムーズにこのプロセスに持ち込むことが可能だと考えた。そのため、SF の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成される副反応を抑制するために、熱分解反応が起きる温度で急速に昇温し、一気に SO 合成温度まで反応系を運ぼうと考えた。そのため、3.3.4 試験では共融温度である 200℃で SF および NaOH を溶融し、そこから 390℃に温めたマッフル炉に入れた。3.3.5 試験では Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融点が 800℃を超えているため、試料同士の共融は期待していないが、昇温速度を高めることによって、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成する熱分解を抑制しつつ、SO 合成が促進されるか確認した。この試験の結果を表 3.8、表 3.9 に示す。ここで、NaOH 添加をナトリウム基準で考察したのは、炭素基準で収率を計算すると、収率が 100%を超えてしまうからだ。

表 3.8.急速昇温試験 (NaOH 添加) のナトリウム基準収率.

| 添加試料 | NaOH / HCOONa[-] | 温度[℃]    | ナトリウム基準収率 [%] |                      |                |    |                                 |
|------|------------------|----------|---------------|----------------------|----------------|----|---------------------------------|
|      |                  |          | HCOONa        | (COONa) <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| NaOH | 1.0              | 200→390℃ | 0             | 25.0                 | 94.5           | 0  | 74.2                            |

表 3.9.急速昇温試験 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加) の炭素基準収率.

| 添加試料                            | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / HCOONa[-] | 温度[℃]    | 炭素基準収率 [%] |                      |                |     |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------------------|----------|------------|----------------------|----------------|-----|---------------------------------|
|                                 |                                             |          | HCOONa     | (COONa) <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1.0                                         | 160→390℃ | 0          | 96.7                 | 54.1           | 2.0 | 91.8                            |



この結果より NaOH 系ではナトリウムの回収率は 99.2% である。しかし、SF と CO は完全に系の中で消費されていた。したがって、仕込んだ SF が熱分解を起こし、それによって発生する CO は即 NaOH と反応し SF に変化する。さらにその SF が  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の合成を伴う熱分解を繰り返し、反応系にある全ての NaOH と反応するまでこの一連の流れが繰り返されるのだ。一方でその過程で SO 合成も起きている。しかし、SO の選択率は 25%、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の選択率は約 75% であるため、SO の適切な合成法ではないと考えた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  系、全 200 mol( $\text{HCOONa} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ )ある炭素の内 194.3 mol が回収できた。回収できなかった炭素を損失と考え、この回収できた 194.3 mol を 200 mol に正規化して、収率を表 3.8 に示した。このうち表に示されていない残りの炭素は他の有機炭素になった。ここで注目すべきことは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の一部が有機炭素へ転換しているということだ。生成物固体には茶褐色の試料が確認できていること及び、装置のコールドトラップに褐色の粘り気のある物質があったことより、水溶性有機物と水不溶性有機物が生成していることが分かった。しかし、この有機物の同定はまだ行っていないため、今後の課題である。

### 3.6 3 章まとめ

- ・発生ガス( $\text{H}_2$ 、CO)によって化学平衡が保たれるため加圧式実験は通気式実験に比べて OA 収率が小さいことが分かった。
- ・SF に NaOH を添加することによって、低温での SO 合成を行うことを見出すことができた。また、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加することで、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が合成される SF の熱分解反応を抑制できるとともに SF の SO 転換率を大きくできることが分かった。
- ・2 章の段階の NaOH をあらかじめ SF に添加し、同一の反応系で二つのプロセスを進行させようとしたが、急速昇温によって、SO の選択率が 25% であるのに対して、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の選択率が 75% であったため、適切な条件でなかったことが確認できた。

## 4. シュウ酸合成

#### 4.1 実験方法

緒言で示した研究概要に基づいて 3 章で合成した SO が次のプロセスの電気透析によって脱塩するために必要な電力量を調査した。電力量は溶液に印加する電圧や電流の性質によって大きく変化することが予想されているため、理論値と近似されるデータが測定できるか検証した。本章において、SO を脱塩するために必要な電力量を明らかにする。

#### 4.2 使用した試薬

本研究で使用した試薬を以下に示す。

[シュウ酸ナトリウム] (和光純薬製、顆粒)

[シュウ酸] (和光純薬製、顆粒)

[水酸化ナトリウム] (SIGMA-ALDRICH, ペレット)

[ナトリウム標準液] (和光純薬製、液体)

[メタンスルホン酸液] (和光純薬製、液体)

#### 4.3 試料調製

・電気透析試験装置 S 室 (脱塩室) に入れる水溶液 [ $0.44 \text{ Eq/L-Na}^+$ ]

SO 29.62 g を 1000 mL メスフラスコに直接入れて、約 700 mL の水を入れて全量溶かし、超音波洗浄機によって SO の粉末をさらに溶かす。水溶液になったら、標線までさらに水を加えてメスアップして水溶液を作成する。

・電気透析試験装置 A 室 (酸室) に入れる水溶液 [ $1.0 \text{ Eq/L-H}^+$ ]

OA 11.47 g を 250 mL メスフラスコに直接入れて、約 200 mL の水を入れて全量溶かし、超音波洗浄機によって OA の粉末をさらに溶かす。水溶液になったら、標線までさらに水を加えてメスアップして水溶液を作成する。

・電気透析試験装置 B,E 室 (アルカリ室, 電解質溶液) に入れる水溶液 [ $1.0 \text{ Eq/L-OH}^-$ ]

NaOH 41.23 g を 1000 mL メスフラスコに直接入れて、約 700 mL の水を入れて全量溶かし、超音波洗浄機によって OA の粉末をさらに溶かす。水溶液になったら、標線までさらに水を加えてメスアップして水溶液を作成する。

#### 4.4 試験方法

SO の電気透析による OA と NaOH の脱塩実験では、電圧を固定して脱塩する実験と電流を固定して脱塩する実験を行った。4.4.1～4.4.2 では電圧固定実験、4.4.3 では電流固定実験を行い試験装置にはアストム社の卓上型電気透析試験装置アシライザー EX3B を使用した。また、電気透析装置には図 4.1 に示すアストム製のバイポーラ膜 (アニオン膜、カチオン膜が重なった膜)、アニオン膜、カチオン膜が交互に配置されたカートリッジを設置し 3 室法による電気透析を行った。バイポーラ膜とは陰イオン交換層 (ポリスチレンジビニルベンゼン共重合体第四級アンモニウムカチオン  $\text{NH}_4^+$

$\text{Cl}^-$ と陽イオン交換層（ポリスチレンジビニルベンゼン共重合体スルホ基  $\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ）を張り合わせた構造を持つイオン交換膜であり、膜の両側に、水の理論分裂電圧である 0.83 V 以上の電圧を印加すると、膜内の水が酸( $\text{H}^+$ )とアルカリ( $\text{OH}^-$ )に分裂する(図 4.2) 装置には脱塩室(S 室)、酸室(A 室)、アルカリ室(B 室)、電極液室(E 室)が設置されている。電気透析試験装置の実物画像を図 4.3 に示す。



図 4.1.使用した膜カートリッジ.

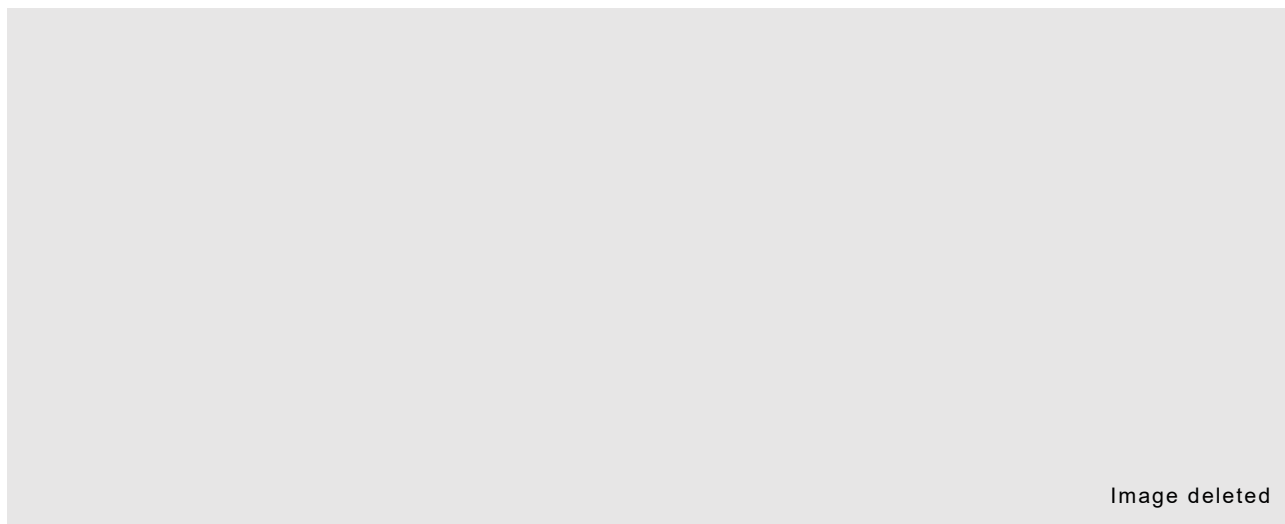


Image deleted

図 4.2.バイポーラ膜の模式図と必要な理論水分電圧[アストム社プレゼン資料より].

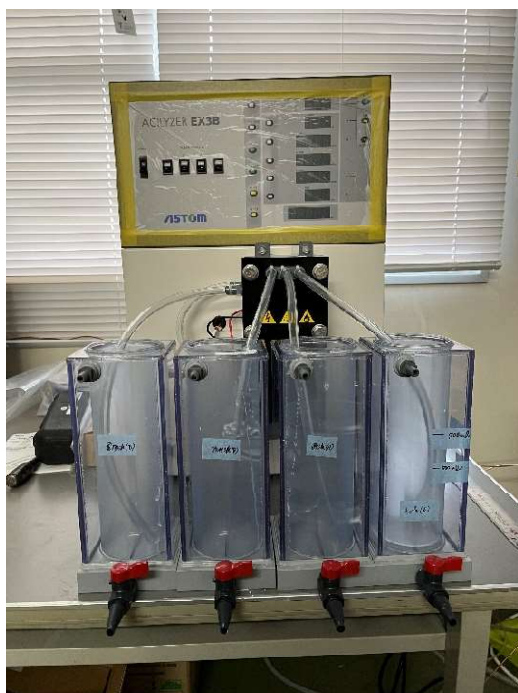


図 4.3.使用した電気透析試験装置アシライザー。

#### 4.4.1 電圧固定試験によるシュウ酸ナトリウムの脱塩(体積を液面高さから測定)

実験概略図を図 4.4 に示す。S 室にはナトリウム当量 0.44 Eq/L の SO 水溶液 1000 mL、A 室には水素当量 1.0 Eq/L の OA 水溶液 250 mL、B 室にはナトリウム当量 1.0Eq/L の NaOH 水溶液 250 mL、E 室にはナトリウム当量 1.0 Eq/L の NaOH 水溶液 500 mL を入れた。それぞれの室に水溶液を投入した後、電気透析試験装置のポンプを作動し、装置内や膜内に含まれる水溶液を均等にした。この際にそれぞれの水溶液の液面高さが分かるように図 4.5 のようにマスキングテープで印をつけておく。データロガーを装置と接続し、試験時の電圧、電流、それぞれの室の水溶液の電導度、脱塩室の水溶液温度を1秒間隔で記録した。データロガーで記録を開始し始めて、ちょうど 1 min 経過したら、電気透析(固定電圧 15~30 V)を開始した。試験中はマイクロピペットによってそれぞれの室から試料を 5~20 min 刻みで回収し、それぞれの室の液面高さを図 4.6 のようにデジタルノギスによって測定した。S 室の電導度が 4.0 mS/cm に到達したところで脱塩を終了した。S 室、B 室は試験中に採取した原液溶液を 4 mmol/L のメタンサルホン酸水溶液に溶かして希釈し、イオンクロマトグラフによってイオンナトリウム濃度を、A 室は試験中に採取した原液溶液を水に溶かして希釈し HPLC によって OA 濃度を測定した。それぞれの溶液を希釈する際には、マイクロピペットを使用した。原液を希釈する際の採取する量が微量であったため、マイクロピペットに表示された量を正確に測定できていない可能性があったため電子天秤で重量を測った。

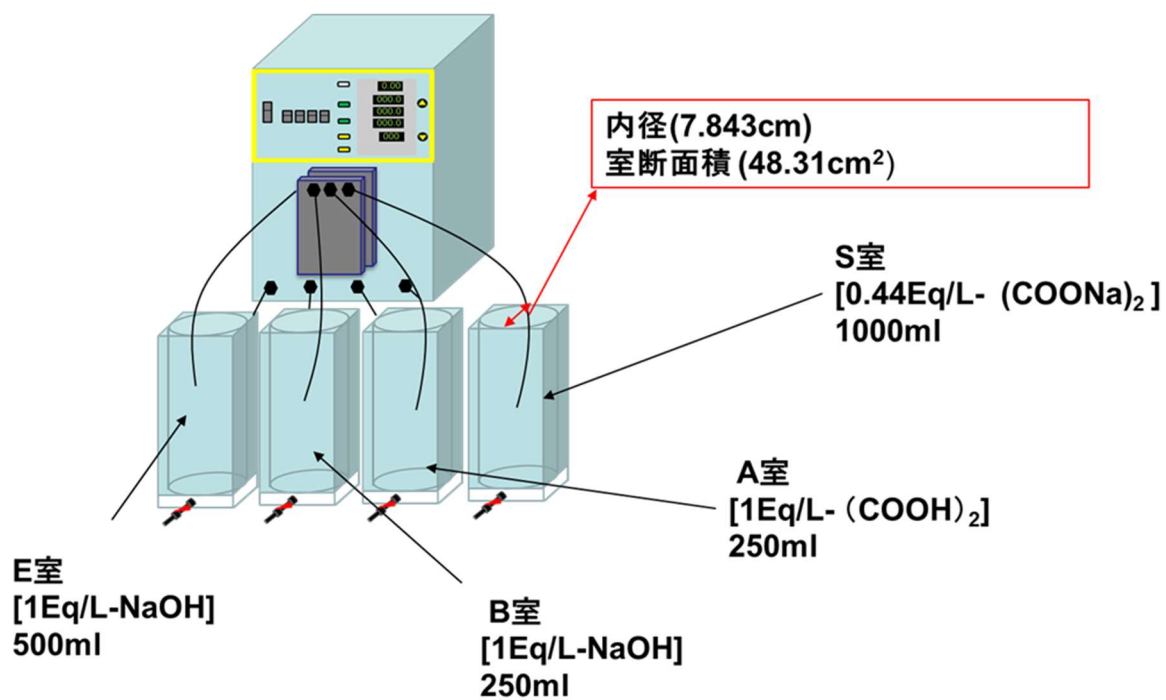


図 4.4.電気透析試験装置の実験概略図.



図 4.5.液面高さが分かるようにマスキングテープで印をつけた.

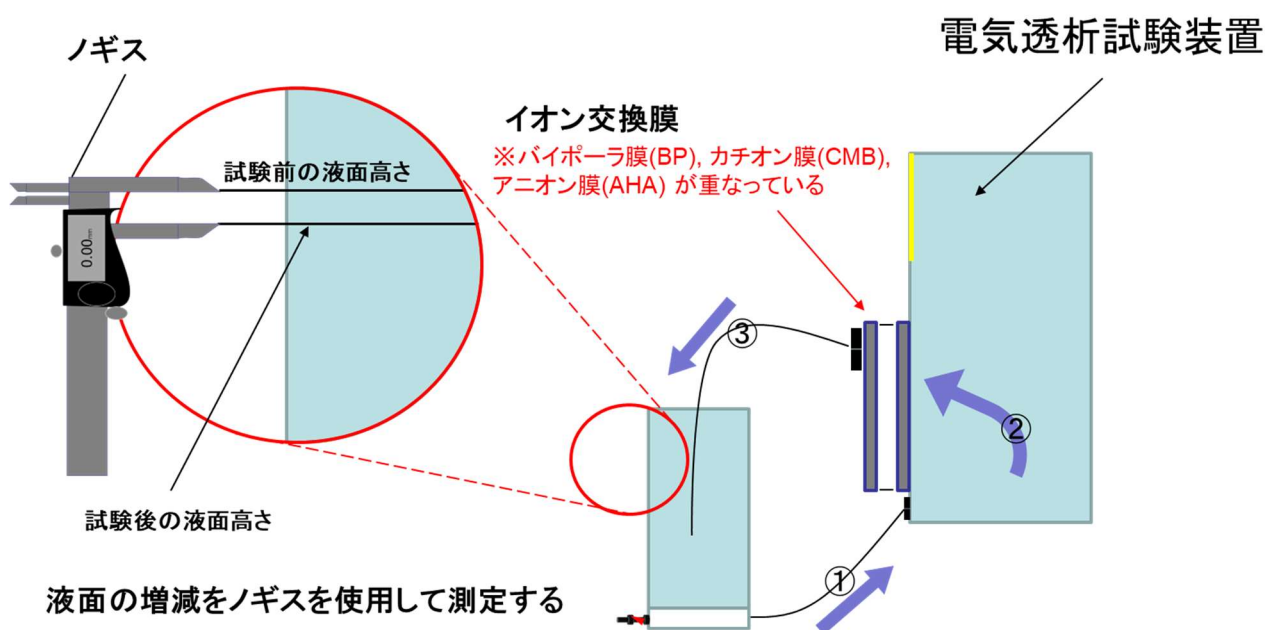


図 4.6.ノギスによって液面高さを測定した。

#### 4.4.2 電圧固定試験によるシュウ酸ナトリウムの脱塩(体積を溶液重量から測定)

実験が概略図は 4.4.1 と同様である。

電子天秤を図 4.7 に示すように S,A,B 室の下に設置して、常に室の中に含まれる水溶液の重量を測定できるようにした。何も投入していない時を 0 としてリセットしておく。各室には電気透析をされて戻ってきた水溶液を通すホースが存在するのだが、ホースが室に圧力を加えて、その影響で重量が変わることがある。そのため、ホースは試験中には動かさないようにする必要があり、ホースが停止している位置を重量の基準とした。4.4.1 と同様条件の試料サンプルを各室に入れた、各室から装置に繋がっているホースに水溶液が流れるため、実際投入した質量よりも小さい値が電子天秤に表示された。電気透析試験装置のポンプを作動し、装置内や膜内に含まれる水溶液を均等にした。データロガーを装置と接続し、試験時の電圧、電流、それぞれの室の水溶液の電導度、重量、脱塩室の水溶液温度を1秒間隔で記録した。データロガーで記録を開始し始めて、ちょうど 1 min 経過したら、電子天秤に接続されているパソコン(図 4.8)でそれぞれの水溶液の重量の測定と電気透析(固定電圧 15~30V)を開始した。採取したそれぞれの水溶液は 4.4.1 と同様に分析した。※20,25V 以外は各室を設定温度 35 度のウォーターバスを使用して温度を一定に保った。



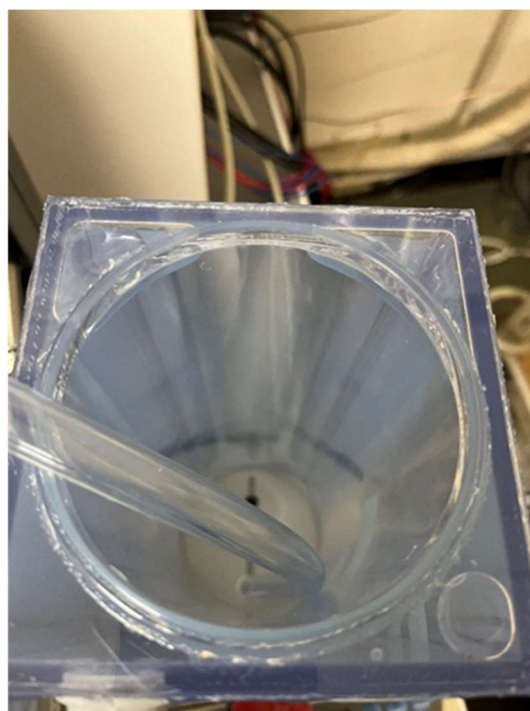


図 4.7.各室の下に設置された電子天秤と各室にかかっているホース。

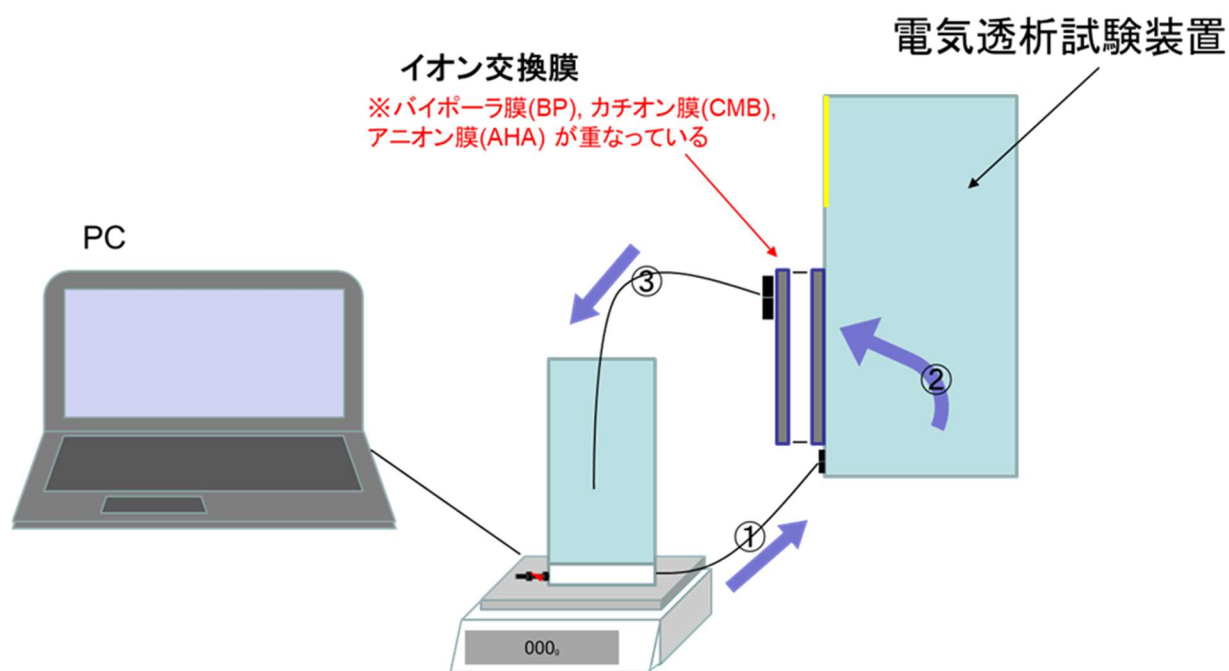


図 4.8.電子天秤とパソコン配置図。

#### 4.4.3 電流固定試験によるシュウ酸ナトリウムの脱塩

実験装置と実験概略図は 4.4.2 と同様である。電子天秤を S,A,B 室の下に設置して、常に室の中に含まれる水溶液の重量を測定できるようにした。何も投入していない時を 0 としてリセットしておく。

4.4.2 同様にホースは試験中には動かさないようにする必要があり、ホースが停止している位置を基準とした。4.4.1 と同様条件の試料サンプルを各室に入れた、各室から装置に繋がっているホースに



水溶液が流れるため、実際投入した質量よりも小さい値が電子天秤に表示された。電気透析試験装置のポンプを作動し、装置内や膜内に含まれる水溶液を均等にした。データロガーを装置と接続し、試験時の電圧、電流、それぞれの室の水溶液の電導度、重量、脱塩室の水溶液温度を1秒間隔で記録した。データロガーで記録を開始し始めて、ちょうど 1 min 経過したら、電子天秤に接続されているパソコンでそれぞれの水溶液の重量の測定と電気透析(固定電流 0.5~2.5A)を開始した。

採取したそれぞれの水溶液は 4.4.1 と同様に分析した。

#### 4.5 生成物試料の分析方法

##### 4.5.1 HPLC による有機酸塩の定性・定量分析

2.5.1 と同様の方法

##### 4.5.2 HPLC(イオンクロマトグラフ)による Na<sup>+</sup>の定性・定量分析

2.5.4 と同様の方法

#### 4.6 結果および考察

SO 水溶液の電気透析に関する試験を電圧固定試験と電流固定試験に分けて結果を示し、各試験に関して考察する。

初めに電圧固定試験の結果を図 4.9 に示す。

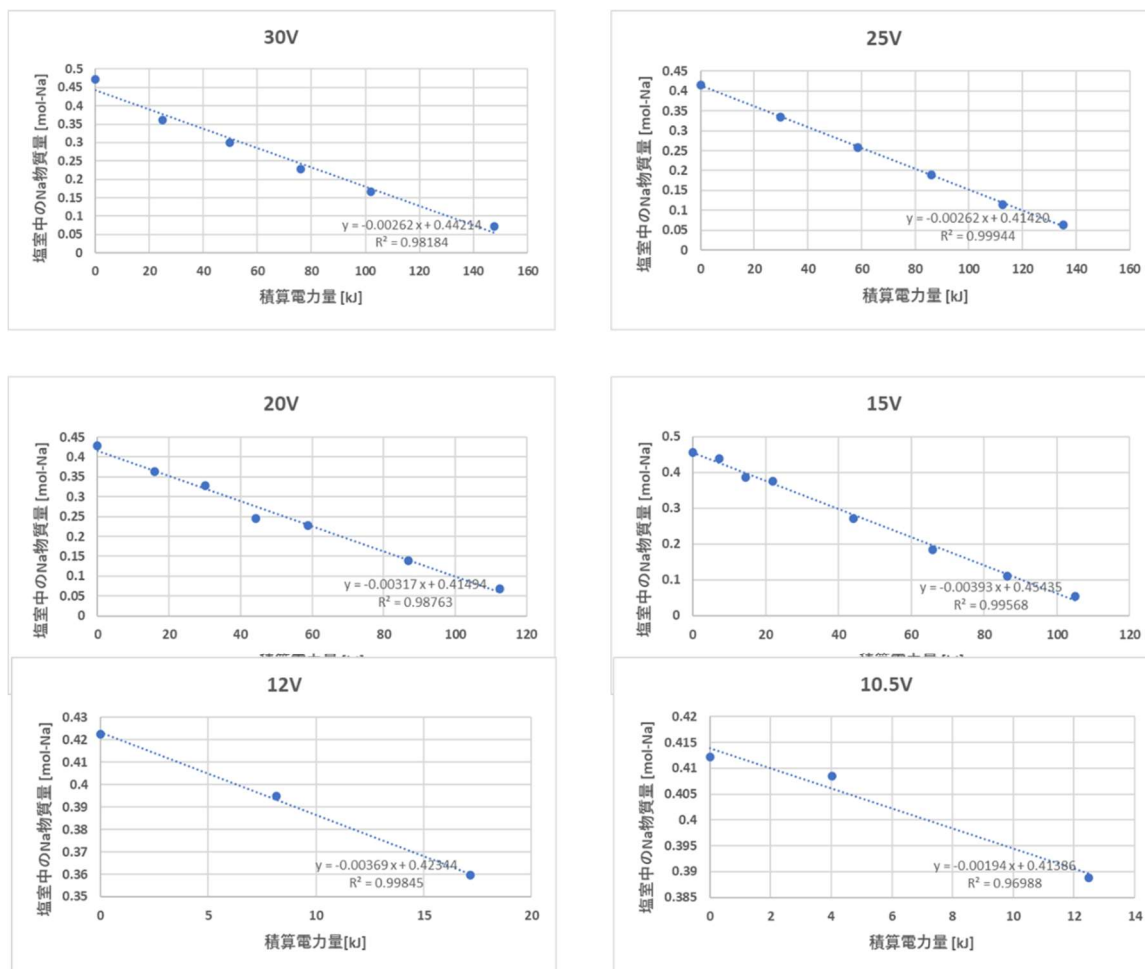


図 4.9.各固定電圧の塩室中の Na 物質質量と積算電力量の関係。

これは各固定電圧を印加した場合の塩室中に含まれる Na の物質質量の変化を積算電力量によってどのように変化していくか表したグラフだ。このグラフの傾きから脱塩水のナトリウム 1 mol あたりの電気移動に必要な電力量を算出した。各電圧におけるナトリウム 1 mol あたりの電気移動に必要な電力量を示したグラフが図 4.10 だ。

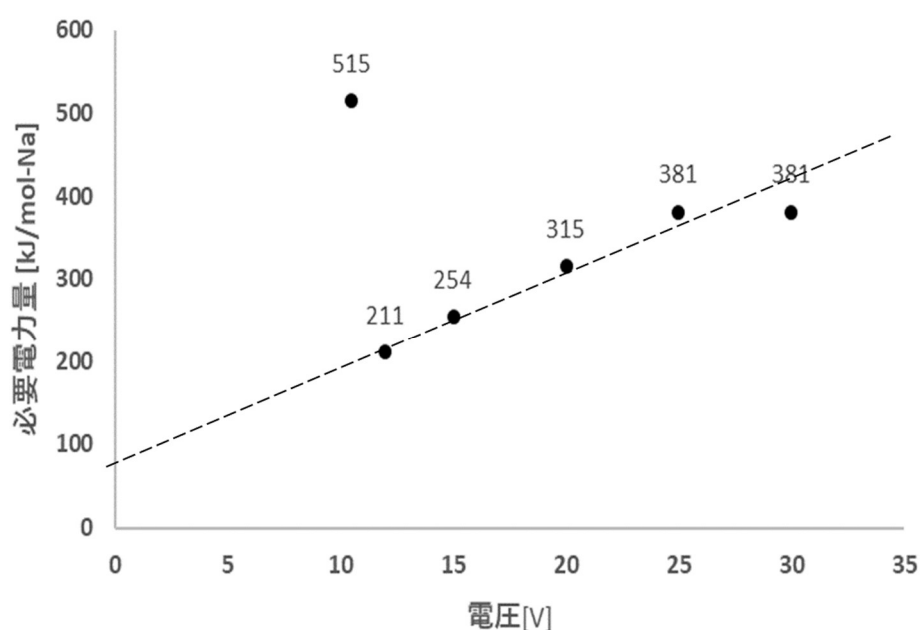


図 4.10.電圧と必要電力量の関係.

電圧が 12 V までは安定した電析試験を行うことが可能であった。しかし、12 V 未満になると安定して試験を行うことができなかった。そのため、12 V までは電圧が増加すると必要電力量も増加するという比例関係を得ることができた。また、10.5 V で必要電力量が大きくなってしまった原因は電圧を小さくすることにより電気透析がしにくくなり、電圧を溶液に単にかけている状態が続いたためだと考えられる。また、10 V 以下で試験を行うと完全に電気透析ができなくなるため、ナトリウム 1 mol あたりを電気移動させるために必要な電力量を求めることができなかった。これはイオン交換膜に浸透した溶液の体積からも判断できる。図 4.11 は 10～12 V 試験における試験前後での全溶液 (S,A,B 室内の溶液) の回収率だ。

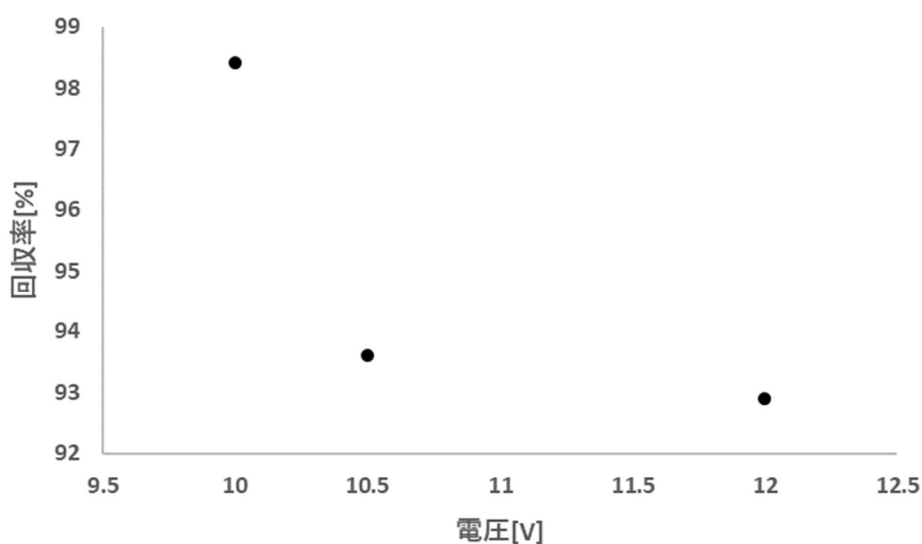


図 4.11.試験前後での全溶液の回収率.

一般的に水の電気分解に必要な理論電圧は 1.23 V として知られている。一方でバイポーラ膜中の水の理論水解離電圧は 0.83 V である。これはネルンストの式とギブス自由エネルギーの式<sup>[35]</sup>より求めることができる。図 4.12 に式を明示する。

$$\Delta G = nF\Delta E = 2.3RT\Delta pH$$

n・・・イオン価数[-]  
F・・・96485 [C/mol]  
E・・・電圧[V]  
R・・・8.314J/K・mol  
T・・・温度[K]

理論水解離電圧

$$\Delta E = 0.828V$$

ウィーン効果 → × 10

$$\Delta E = 8.28V$$

図 4.12.ネルンストの式と自由エネルギーの関係式。

今回の試験ではバイポーラ膜を介して 1 mol の酸とアルカリ水溶液が置かれていたので、 $\Delta pH$  は 14 と代入し、計算すると 0.83 V を求めることができる。しかし、実際にはウィーン効果<sup>[36]</sup>によってこの理論電圧の 10 倍の値になるため 8.2 V 以上の電圧が電気透析には必要になる。ウィーン効果とは強電場下で電解質溶液の電気伝導度がオームの法則に従わず、電場の強さの増大とともに増加する現象である。また、ギブスの自由エネルギーを計算すると、80 kJ/mol と計算によって求めることができる。前述した図 4.10 のグラフの 0.83 V における必要電力量を確認すると、約 80 kJ/mol にあたっていることが確認できる。そのため、このグラフにおける直線性質および傾きは正しいと結論づけることができた。また、安定していた 12 V 試験での必要電力量が 211kJ/mol であった。この必要電力量を SO 中の OA イオンとナトリウムイオンで等分すると 105 kJ/mol になる。SO から OA 合成の過程で熱力学データから求めた反応熱は 104 kJ/mol であることより、電析には理想的な熱化学反応が進行した場合の 2.0 倍のエネルギー投入が必要になる。そのため、電力消費を削減するためには膜における反応・物質移動抵抗をさらに小さくすることが必要である。

図 4.13 に電圧 15 V における電流の経時変化を示した。電気透析中は電流の変化は初電圧の 10% 未満であった。

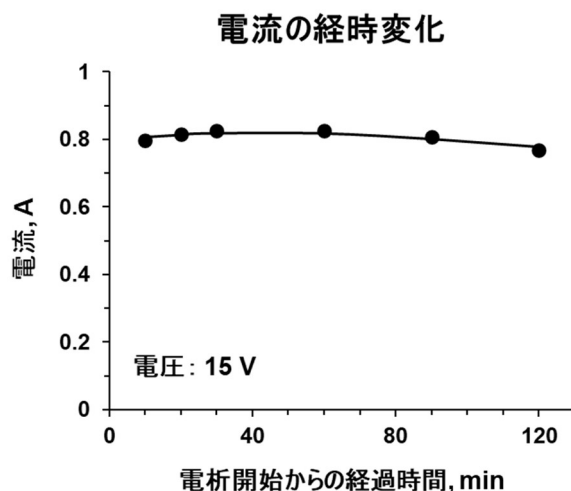


図 4.13.電圧 15 V における電流の経時変化。

電圧試験ではS室の脱塩水の電導度が一定になったら、試験を終了していた。

12 Vで脱塩水は電導度が11.0 mS/cmまで下がったことに対して、15 Vより大きい電圧では電導度が4.0 mS/cmまで下がった。図4.14にバイポーラ膜内の溶液の動きを表した。バイポーラ膜のカチオン膜とアニオン膜の間には中間層と呼ばれる層があり、ここで水の解離反応が起きている。この内部にある中間層の水が消費されると膜外部から水が補給される。補給された膜内の水にはイオンが含まれていないため、外部の塩濃度に差が生まれ、その濃度差により浸透圧が生じ、浸透流が水の補給とは逆方向に働く。この、流れが大きくなると膜内への水の補給がストップする。その後、中間層が乾燥してしまい膜抵抗が増大することで電気が流れにくくなるのだ。以上の理由から、中間層内の水解離が進行する速度が速いほど、水補給が早くストップしてしまい電気が流れなくなると考えたのだが、水解離は電圧が大きいほど早く生じるため電導度の違いの説明ができない。そのため、この詳細は不明である。

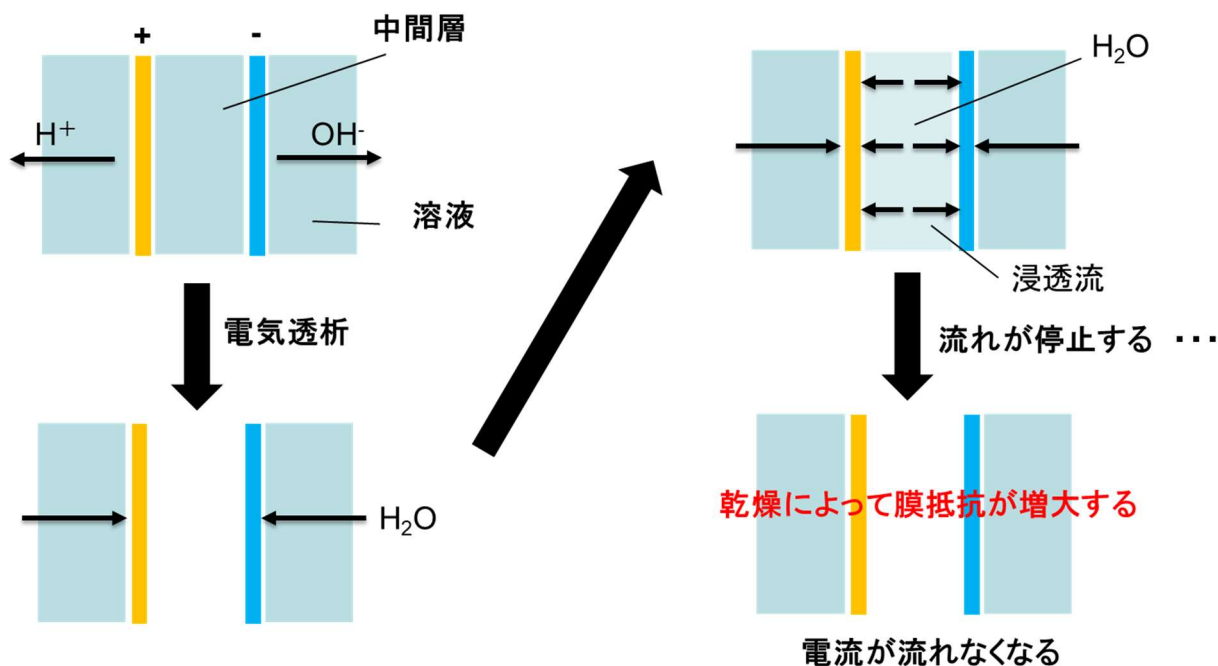


図 4.14.バイポーラ膜と膜抵抗の仕組み。

次に電流固定試験について考察する。電流固定試験では、電圧固定試験よりもナトリウム1 molあたりを電気移動させるために必要な電力量を下げる可以考虑と考えたため試験を行った。理由として、電気透析が溶液中のイオンの拡散とその移動によって起こっているが、電圧を大きくすることにより電荷移動がイオンの拡散速度より大きくなってしまふ。この時に拡散律速が起これることによって、流すことのできる電流値が制限される。この時の電流密度のことを限界電流密度といい。必要以上に電圧を大きくしても電流密度は以上の電流を溶液に流すことはできない。そのため、余分な電圧をかけることによりその分だけ電力量が増えてしまふと考察した。

電流固定試験の結果を図4.15に示す。電圧固定試験と同様、各固定電流を流した場合の塩室中に含まれるNaの物質質量の変化を積算電力量によってどのように変化していくか表したグラフだ。このグラフの傾きから脱塩水のナトリウム1 molあたりの電気移動に必要な電力量を算出した。各電流におけるナトリウム1 molあたりの電気移動に必要な電力量を示したグラフが図4.16だ。

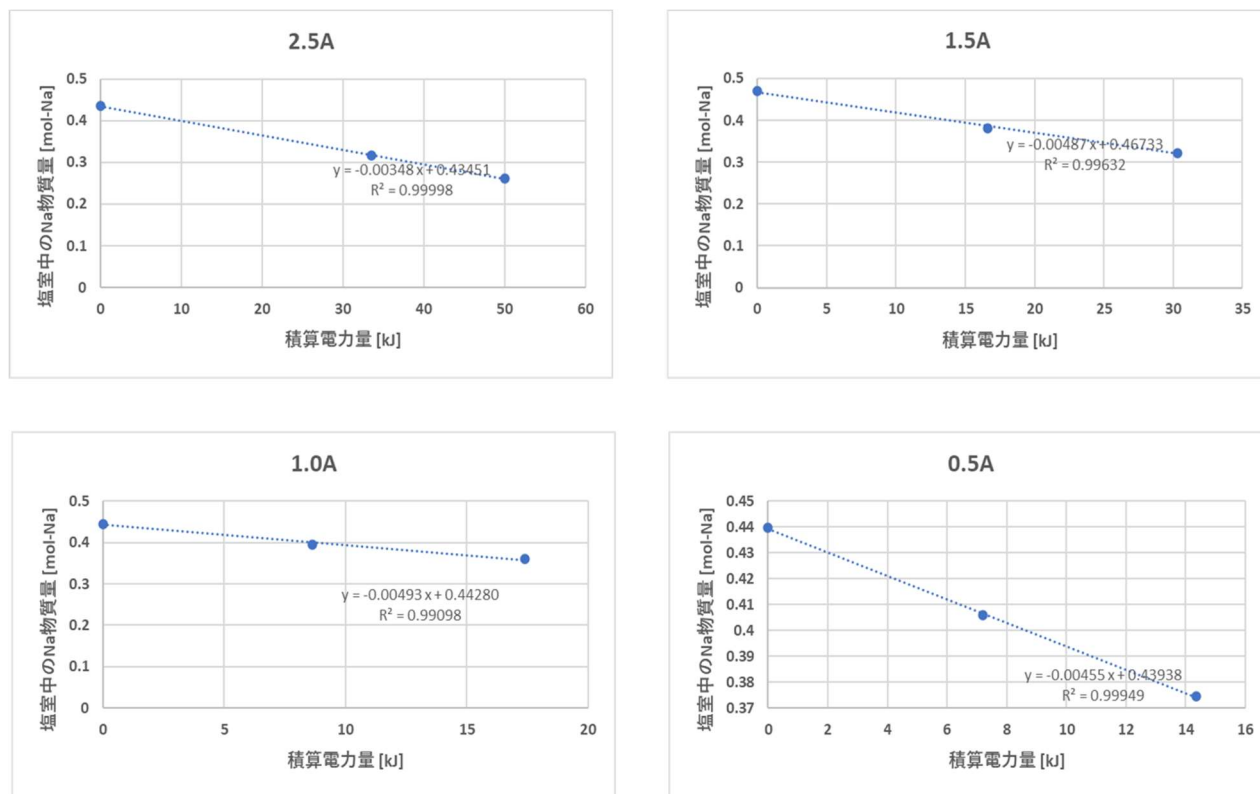


図 4.15.各固定電流の塩室中の Na 物質質量と積算電力量の関係。

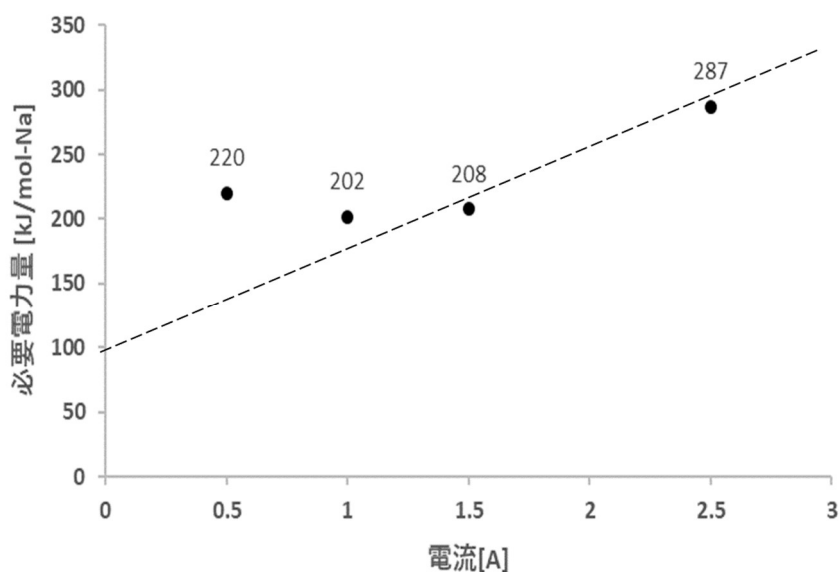


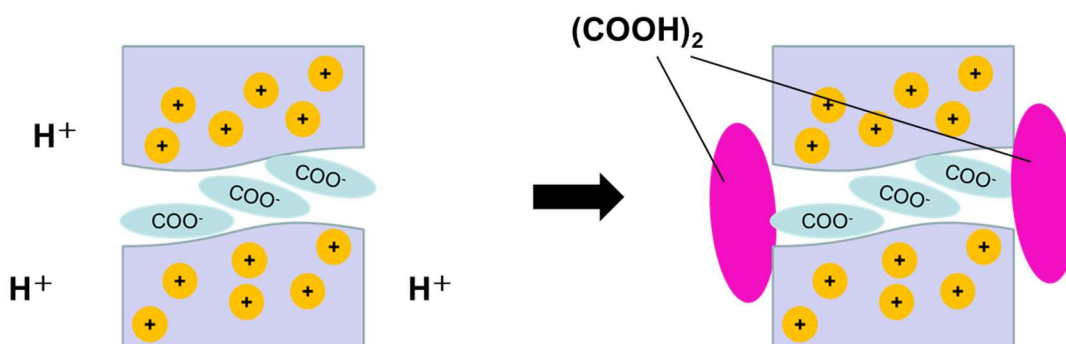
図 4.16.電流と必要電力量の関係。

電流固定試験では電流のグラフと比較して、データのばらつきが大きかった。しかし、0.5 Aでグラフから大きく外れてしまったデータを除いて直線を外挿すると、グラフの切片に近い値（水解離電圧＝0.83 V）で 80 kJ/mol であることが確認できた。電流の場合においても電流を小さくすればするほど、必要電力量を低下させることができることが分かった。また、水解離電圧の近くの値が 80 kJ/mol であったのは、電流 1.0～2.5 A の電流範囲内において電流と電圧が比例関係であり、近似直線が一致したからだ。したがって今回の電流範囲内において限界電流密度に達している条件が確認できなかったことになる。しかし、さらに試験をする場合は、例えば固定電流 4.0 Aなど今回の試験よりも大

きな値で試験をすることで限界電流密度を確認できるのではないかと考察した。

#### (追加考察)

イオン交換膜は電気透析による使用を続けることによって、図 4.17 に示したように元々陰イオン交換膜に充填されている塩化物イオンを退け、OA イオンに置き換わってしまう。置き換わった OA イオンがイオン交換膜周辺で OA を生成することにより、イオンの交換を妨げ、電気透析をしづらくする原因をつくってしまう。そのため、1 カ月に 1 度は使用しているカートリッジを希塩酸を使用して薬液洗浄する必要がある。しかし、一度イオン交換膜が汚染されてしまうと、復活することが困難な場合もあるため、定期的にカートリッジごと変える必要がある。私の場合、実際に汚染された膜を使用した場合と新品の膜を使用した場合で最終的な必要電力量が約 22% 計算結果が変わった。



塩化物イオンがシュウ酸イオンに置き換わる

固体シュウ酸がイオン交換膜を遮る。

図 4.17. 汚染されたイオン交換膜。

#### 4.7 4 章まとめ

- ・脱塩水中に含まれるナトリウム 1 mol あたりを電気移動するために必要な電力量は固定電圧実験の場合、電圧を小さくすることでより小さくできることが分かった。
- ・電圧を小さくして電気透析を行うことができる計算値は約 8.3 V であるが、実際の試験では 12 V までしか、電気が安定して流れなかったことが確認できた。また、12 V 以下で電気透析を行うと、電力量だけが上がっていきイオンは移動していないことが確認できた。そのため、Na を電気移動させるために必要な電力は結果できに上がってしまう。
- ・12 V での SO を電気透析するのに必要な電力量は 211 kJ/mol である。熱力学的に OA 合成に必要な反応熱は 104 kJ/mol であるため、約 2 倍量の熱が必要になることが分かった。
- ・電流試験では限界電流密度を模索していたが、著者の条件範囲内の電流では確認することができなかった。したがって、今後の研究では、電流値の限界も知ることが必要になる。
- ・イオン交換膜を長期間使用は、脱塩水に含まれる有機酸、イオンによって対イオンが置換され、循環効率が劣化するため、薬液洗浄を定期的に行うことで問題が解消されることが分かりました。

## 5. 結言



本研究は、SF→SO→OA 合成のプロセスを実験的に検討し、プロセス設計の知見を得ることを目的とした。SF 合成では、活性炭に NaOH を高分散担持し CO と接触させることで反応させた。また、NaOH 水溶液や単体でも反応を試みた。SO 合成では、既報<sup>[28]</sup>の結果をもとにより安価な試薬で SO 収率を大きくできないか検討した。そして、合成された SO を電気透析によって最終的な生産物である OA まで合成させるフローを検討した。

検討の結果、以下のことがわかった。

#### [SF 合成]

活性炭に NaOH を担持した試験から、反応  $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCO}_2\text{Na}$  では生成した SF によって NaOH 粒子の表面が被覆されることが確認できた。このことによって、CO の拡散バリアとなり、反応が途中で停止し、SF の収率が 10% にとどまった。NaOH と SF の混合物は 200～210℃付近で共融物を作ることが確認できたので、この性質を利用して共融物と CO の接触による SF の接触を試みた。しかし、NaOH の全量が  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、SO に転換し、SF 収率は極めて低かった。NaOH 粒子単体を耐圧容器内（オートクレーブ）で攪拌し、加圧 CO と接触させた。攪拌効率は低かったかもしれないが、活性炭担持試験の 3 倍 SF 収率を得ることができた。

#### [SO 合成]

SF から SO 合成では、NaH を SF に添加した既報から 94% の SO 収率を得ていた。しかし、より安価な試薬を SF に添加して同等な SO 収率を得ることができないか検討した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と SF の等量混合物を 360℃で加熱することによって SO 収率 93.1% を得た。これは、CO が生成するにも関わらず、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の一部が転換すること、また有機物が生成することが確認できた。この反応機構は決定的なものではないが  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の正味生成を完全に阻止できることが分かった。

#### [OA 合成]

電気透析装置アシライザーによる SO から OA への転換特性を検討した。透析に必要な電力は電圧（電流）によって決定されることが確認できた。飽和濃度の SO 水溶液の OA 合成を行う場合、必要電力は水解離に必要な電力（理論電圧 0.83 V で 81 kJ/mol）の 2.6 倍、熱化学反応を想定した場合の理論吸熱量の 1.9 倍であることが確認できた。

以上の結果より、SF→SO→OA 合成のプロセスで最終的に図 5.1 に示すようなフロープロセスを検討した。SF 合成では NaOH 粒子単体を攪拌し加熱することで SF 合成を行う。この際、攪拌効率を高める装置を検討する必要がある。合成された SF と NaOH は水に溶解する溶解度の違いから晶析し、分離する。OS 合成では SF 合成によって合成された SF に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加することによって加熱し、SO の高収率を得ることができる。合成された SO と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は融点の違いから晶析し分離する。分離された SO を電気透析装置まで運び、ここで電気透析をすることで OA 合成を行う。これは現時点で考察しているフローであり、今後、SF の合成を含めた攪拌収率を高める研究や、晶析プロセスの詳細を決定していく必要がある。

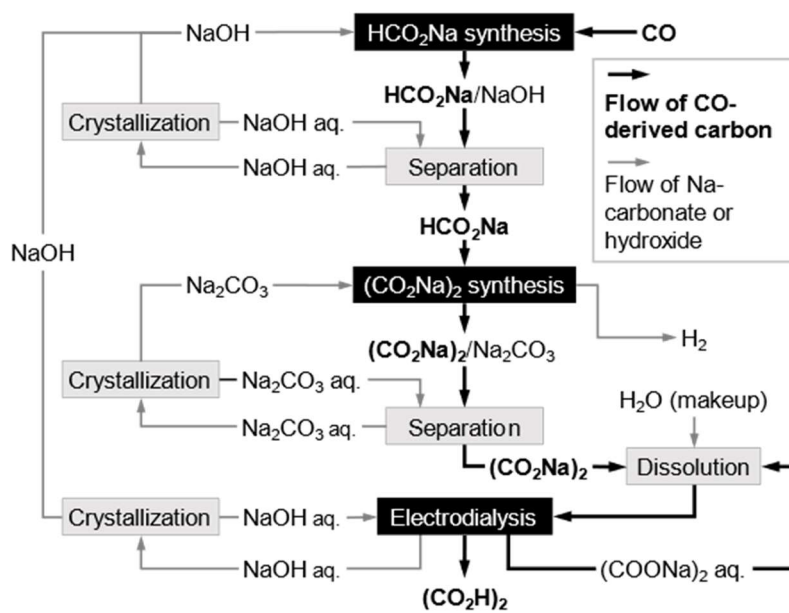


図 5.1. CO からの OA 合成プロセスフロー.

## 6.参考文献

- 1) 資源エネルギー庁・日本が抱えているエネルギー問題(2020)  
[https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/energyissue2020\\_1.html](https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/energyissue2020_1.html)
- 2) Global CCS Institute: 世界の CCS 動向 2020 年版  
<https://jp.globalccsinstitute.com/why-ccs/understanding-ccs/storage/>
- 3) 大崎クールジェン(株): 第 3 段階 CO<sub>2</sub> 分離・回収型 IGFC 実証,  
<https://www.osaki-coolgen.jp/project/step3.html>
- 4) 第 112 回製鉄部会講演会資料林潤一郎,(2022)
- 5) 将来の石炭および炭素資源利用の在り方に関する考察, 林潤一郎, 公益社団法人, 化学工学会, 第 85 巻, 第 6 号 (2021)
- 6) Towards Sustainable Oxalic acid from CO<sub>2</sub> and Bioass , Eric Schuler, Marilena Demetriou, N.Raveendran Shiju, *ChemSusChem* ,14,3636–3664 (2021)
- 7) 取扱製品詳細(シュウ酸),三菱ガス化学トレーディング,(2023)  
[https://www.mgctrading.co.jp/products/oxalic\\_acid.html](https://www.mgctrading.co.jp/products/oxalic_acid.html)
- 8) Sustainable Iron-Making Using Oxalic Acid: The Concept, A Brief Review of Key Reactions, and An Experimental Demonstration of the Iron-Making Process, Phatchada Santawaja, Shinji Kudo, Asuka Mori, Atsushi Tahara, Shusaku Asano, Jun-ichiro Hayashi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, 13292–13301(2020)
- 9) Worldsteel Short Range Outlook October 2019, Worldsteel Association,  
<https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/worldsteel-short-range-outlook-2019.html>
- 10) Utilization of Low Grade Iron Ore (FeOOH) and Biomass Through Integrated Pyrolysis-tar Decomposition (CVI process) in Ironmaking Industry: Exergy Analysis and its Application, Rochim Bakti CAHYONO, Naoto YASUDA, Takahiro NOMURA, Tomohiro AKIYAMA, *ISIJ International*, Vol.55, No. 2, pp. 428-435, (2015)
- 11) Variables affecting energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions in the steel industry, Sari Siitonen, Mari Tuomaala, Pekka Ahtila, *Energy Policy* , 38 (5), 2477–2485.(2010)
- 12) Shift from coke to coal using direct reduction method and challenges, Okonkwo Paul Chukwuleke, Jiuju Cai, Sam Chukwujekwu, Song Xiao, *Journal Iron and Steel Research International*, 16 (2), 1–5. (2009)
- 13) Future Steelmaking Model by Direct Reduction Technologies, Takao HARADA, *Hidetoshi TANAKA*, *ISIJ International*, Vol. 51, No. 8, pp. 1301-1307, (2011)
- 14) Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: A technical review, Ali Hasanbeigi, Marlene Arens, Lynn Price, *Renewable and Sustainable Energy Review* 33,645–658, (2014)
- 15) Net-zero emissions energy systems, STEVEN J. DAVIS, NaTHAN S. LEWIS, *Science*, Vol 360, Issue 6396, (2018)
- 16) 日本製鉄カーボンニュートラルビジョン 2050,(2021)

<https://www.nipponsteel.com/ir/library/>

- 17) Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid, Suong Oh Lee, Tam Tran, Yi Yong Park, Seong Jun Kim, Myong Jun Kim, *International Journal. Miner. Process.* 80 , 144-152, (2006)
- 18) Iron removal in production of purified quartz by hydrometallurgical process, Aysenur Tuncuk, Ata Akcil, *International Journal of Mineral Processing* 153 ,44-50, (2016)
- 19) Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solution, A. Martínez -Luévanos, M.G. Rodríguez-Delgado, A. Uribe-Salas, F.R. Carrillo-Pedroza, J.G. Osuna-Alarcon, *Applied Clay Science* 51, 473-477, (2011)
- 20) Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, V.R. Ambikadevi, M. Lalithambika, *Applied Clay Science* 16, 133-145, (2000)
- 21) Oxalic Acid Regeneration of Ceramic Filter Medium Used in the Dewatering of Iron Ore, Riina Salmimies, Juha Kallas, Bjarne Ekberg, Antti Hakkinen, *International Scholarly Research Network Chemical Engineering Volume, Article ID 921873*, (2012)
- 22) シュウ酸製造技術の変換,板谷博,宇部興産(株)千葉研究所,有機合成化学,第43巻,第9号,(1985)
- 23) 江口浩一,触媒化学,丸善出版株式会社, p.238 (2011)
- 24) 加圧下における一酸化炭素とNaOHとよりSF生成の反応速度,児玉信次郎,富久登,島村威,福井謙一,工業化学雑誌,第63巻,第10号(1960)
- 25) 全有機体炭素計(TOC)の紹介,中上英人,株式会社島津製作所 分析計測事業部 マーケティング部 環境計測グループ
- 26) Two-stage bioconversion of carbon monoxide to biopolymers via formate as an intermediate, Ho Won Hwanga, Jihee Yoonb, Kyoungseon Minc, Min-Sik Kimc, Seung-Jin Kimb, Dae Haeng Choa, Hadiyati Susilad, Jeong-Geol Nad, Min-Kyu Ohb, Yong Hwan Kima, *Chemical Engineering Journal*, 389, 124394(2020)
- 27) 安全データシート,富士フイルム, JIS Z 7253-2019
- 28) Formate to Oxalate: A Crucial Step for the Conversion of Carbon Dioxide into Multi-carbon Compounds, Prasad S. Lakkaraju, Mikhail, Askerka, Heidie Beyer, Charles T. Ryan, Tabbetha Dobbins, Christopher Bennett, Jerry J. Kaczur, and Victor S. Batista, *ChemCatChem*, 8, 3453-3457 (2016)
- 29) アルカリ金属ギ酸塩の熱分解反応,完戸俊助,増田芳男,日本化学会誌, No.1, p.66-70 (1976)
- 30) FORMATION OF OXALATES AND CARBONATES IN THE THERMAL ECOMPOSITIONS OF ALKALI METAL FORMATES, A. G6rski and A. D. Kragnicka, *Journal of Thermal Analysis*, 32, 1895-1904(1987)

- 31) NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, rganometallics Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden, *Organometallics* 29, 2176-2179 (2010)
- 32) Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, Abraham Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.*, 62, 7512-7515 (1997)
- 33) ギ酸塩の熱分解反応ーガス状生成物との関連, 完戸俊助, 増田芳男, 日本化学会誌, 185-188 (1997)
- 34) Carbonate-Promoted Hydrogenation of Carbon Dioxide to Multicarbon Carboxylates, Aanindeeta Banerjee and Matthew W. Kanan, *ACS Cent. Sci.*, 4, 06-613, (2018)
- 35) バイポーラ膜の応用と展望, 有富俊男, 福田憲二, イオン交換膜の技術展望総説: 膜 38(6), 279-283(2013)
- 36) イオン交換膜の機能と応用ー環境・エネルギー・バイオ, 日本海水学会・電気透析および 膜 技術研究会編, 第5章

## 7. 謝辭

本研究は、令和3年4月から令和5年2月までの2年間、九州大学総合理工学府総合理工学専攻林・工藤研究室で林潤一郎教授、工藤真二准教授、浅野周作助教授のご指導のもと取り組みました。本研究を行うにあたり、ご指導・ご助言いただきました先生方、テクニカルスタッフメンバーの森明日香さん、その他数多くの方々にお力添えいただきました。ここで、お世話になりました方々に対して、感謝の意を述べさせていただきます。

林潤一郎教授には、博士前期課程の2年間、指導教官として研究に関わる熱心なご指導を頂きました。実験方法に関する指導や助言、また実験結果に関する私の考察に対して不明な点も含めて対応して頂きました。また研究活動のみならず、正しい英語の文法や人としてのマナーを入学前からご指導いただき本当にありがとうございます。最初からうまくいく人なんていないから、失敗しても大丈夫だよというお言葉はとても記憶に残っています。心より感謝申し上げます。林先生から教えていただいた人としての姿勢を今後の人生で活かしてまいります。

工藤真二准教授には、入学から卒業に至るまで多くのご助力頂きました。私が研究に関して行き詰った際の論文提供や実験をする本質的な意味を質問していただいたことで、研究に対する姿勢を考え直すことができました。また、学会発表などの学内以外の行事の際に、プレゼンスライドの作成方法などを客観的にアドバイスしていただき大変助かりました。私の知識が浅い部分が多く、たくさんご迷惑をおかけしてしまいました。心より感謝申し上げます。

浅野周作助教授には、実験装置の使用方法や分析方法といった実験方法・結果に関する多くのご指導をしていただきました。また、助言のみならず、原理や仕組みを詳細にご教示して下さったことで楽しく研究をすることができました。また、入学前の研究室見学では研究紹介や学校紹介を含め、お忙しい中ご連絡を取っていただきありがとうございました。浅野先生のご丁寧な研究紹介で私自身もイメージしやすく林研究室に入学することを決めました。心より感謝申し上げます。

森明日香さんには、共同研究者として研究の進め方、考察、手法等、研究に関するすべてにおいてご助力頂きました。研究の知識が乏しい私に装置の使用方法や原理を遅い時間までご教示していただきました。また、装置一つ一つをご丁寧に扱う姿を見て、私自身も参考にさせていただきました。装置のメンテナンスを1からご指導していただいたことで、装置が上手く動かない時に自ら原因に気づくことができ対応することができました。私は森さんからご丁寧にご指導していただいたことで自分の知識だけでは広がらなかった研究の選択肢を見ることができ成長を自身で感じるすることができました。本当に感謝しています。

事務員の首藤直子さん、里恵美さんには日頃の生活において迅速にご対応して頂きました。テクニカルスタッフの八山靖代さん、秋吉賢さんには研究の相談に乗っていただき大変助かりました。みなさんのサポートのおかげで、研究を円滑にすることができました。また、研究以外のことでも気にかけてくださいました。心より感謝申し上げます。

卒業された先輩方にも大変お世話になりました。竹山侑志さんには、検討会のプレゼンスライドの作成のご指導や同じ検討会係として会議手配やプレゼンのスキルをご教示していただきました。大谷巧さんには、日頃から元気にお話していただいたことで、研究で行き詰ったときに励ましていただきました。土肥弘嗣さんには装置の使い方や論文の調べ方をご教示していただきました。田中裕大さんには就職活動における助言やイベントのご協力をしていただき大変助かりました。小松弘樹には実



験方法についてのディスカッションをご自身の経験を踏まえてご教示していただきました。

同期の皿海翔也君、渡里大樹君には研究活動はもちろん私生活でも本当にたくさん助けていただきました。九州大学外から入学したこともあり、私は当初とても不安でした。講義の際には2人に教えていただき本当に助かりました。また、研究面でもそれぞれの実験方法をサポートし合うことができ、研究生活として、とても有意義な時間になりました。また、2人とも優秀であるため、私とは異なった視点からアドバイスをしてくださり、参考にさせていただいたことが多くありました。研究面のみならず雑談の時間もとても楽しかったです。同期の2人のおかげで非常に充実した2年間を過ごすことができました。心より感謝申し上げます。今後も末永いおつきあいをお願い頂けたら幸いです。

修士1年の石田慎之介君、松下瑞希君、溝口莉功君、南崎凌汰君、山本尚央君、ご卒業された福森智子さん、学部4年の大西岳人君、沖田翔吾君には研究の息抜きに雑談に付き合ってもらいました。また、みなさんの先輩でありながら研究の面でサポートしていただいたこと心より感謝しています。みなさんのこれからの研究生活が充実したものになるように願っています。

留学生の Phatchada Santawaja さん、Wang Xinyu さん、Shen Kaiyuan さん、Aditya Wibawa さん、U.P.M.Ashik さん、Fu Wei さん、Ao Lei さん、Wang Qianli さん、Sun Hao さん、Rafenomananjara Tsinjo Nirina さん、Gao Zhenhao さん、Hu Guanyu さんには、みなさんの研究に対する姿勢を見ることで私も研究に対する熱を燃やすことができました。心より感謝申し上げます。

諸先生方をはじめとし、先輩方、スタッフの方々、留学生の方々、同輩後輩など、本研究にお力添えいただいたすべての方に心よりお礼申し上げます。本当にありがとうございました。

2023 年 2 月 7 日

九州大学先導物質科学研究所にて

本村 紅稀