

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業  
「高性能化学合成プロセス効率化ツール：  
高温高圧近赤外スペクトロメータの実用化」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 近畿経済産業局

再委託者 日本ベル株式会社

再委託先 公立大学法人大阪府立大学



## はじめに

本報告書は、戦略的基盤技術高度化支援事業における高機能化学合成を推進するために、「高性能化学合成プロセス効率化ツール：高温高圧近赤外スペクトロメータの実用化」(近畿経済産業局)について、日本ベル株式会社から再委託事業として大阪府立大学において実施した、平成21年10月から平成22年3月までの実質5ヶ月間にわたる研究開発をまとめたものである。

20世紀は物質的な豊かさを求め、便利で快適な製品をいかにして大量に生産するかということが多くの国や地域にとっての関心事であった。21世紀に入り、資源・エネルギー枯渇や地球環境などの人類共通の問題に取り組まねばならない。しかも、我が国は諸外国と競い新しいものを提供することで国民生活の安定を支えていかねばならない。これら複合的な要因に配慮しつつ、人類共通の福祉につながる基礎学問を創造ならびに高効率化のツール開発は、最優先に取り組まなければならない課題である。

このような中で、大阪府立大学では高温水中での反応を調べるための基礎技術を開発した。この技術は、原始地球上でどのように生命体が誕生したのかを探るという、極めて基礎的な研究から誕生したものである。大阪府立大学植蔦陸男客員教授のお引き合わせによって、このシーズを日本ベル株式会社とともに高温高圧液相反応の新しい分析ツールとして実用化させようというプロジェクトを進めることとなった。多くの化学工業プロセスでは高温高圧の液相反応が利用されているが、反応をその場で観察することは今でも困難である。このためにこの種の研究開発はなかなか進まず、また化学プロセスの工程管理・安全管理という点でも問題を抱えている。化学工業プロセスの省エネ化・省資源化を進める新しい研究開発ツールは、日本の産業競争力を高めるとともに、地球規模での問題を解決するキーテクノロジーとなるだろう。基礎研究から誕生したシーズが、産業や環境問題に活用されるのは研究者にとってこの上ない喜びである。多くの方々のご協力によって、高温高圧液相中で固体触媒関与する化学プロセスを瞬時にかつその場で観察するための新しい分析ツールを提供するという大きな目的へのステップとして、研究開発目標の多くを達成できた。

最後ではあるが、本研究を遂行するにあたって多大なるご助言・ご鞭撻を賜った、委員会メンバー各位ならびに研究協力していただいた方々に心からお礼申し上げます。本報告書が、戦略的基盤技術支援事業の方向性を見定める一助となれば幸いである。

平成22年3月

「高性能化学合成プロセス効率化ツール：  
高温高圧近赤外スペクトロメータの実用化」

総括研究代表者 日本ベル株式会社 仲井和之  
副総括研究代表者 大阪府立大学 川村邦男

## 本研究の目的と方法

化学工業プロセスは我々の生活の基盤を支える重要な役割を担っている。化学製造プロセスには、高温高压液相反応がしばしば用いられ、その条件はおおむね100～300℃程度で高压を必要とする場合も多い。このようなプロセスの省資源化・省エネルギー化を進めるためには、触媒の開発が不可欠であり、この開発競争は各国で激化しており高温高压液相反応の研究開発には多大な労力がかけられてきた。しかし、その種の過程をその場であるいはリアルタイムで観察することは容易ではない。例えば、古典的には、オートクレーブに試料を封入し反応後にサンプリングし様々な手法で分析するという方法が行われている。いまのところ、高温高压という環境のその場かつリアルタイムで、しかも高速反応過程を観察できる、簡便・安全で低コストの手法はまだない。

一方で、大阪府立大学では、原始地球上でどのように生命体が誕生したのかを明らかにする研究を行ってきた。このために高温水中での反応を追跡するために、フローリアクターを用いて、高温水中での反応を追跡する方法の開発に取り組んだ。その結果、溶融シリカキャピラリーなどの細管を高温リアクターとして用いることにより、400℃、30 MPa までの高温水中で0.002～200秒という短時間でおこる反応過程をその場追跡する方法を開発した。さらに、溶融シリカキャピラリーが紫外可視領域で光をよく透過する性質を利用し、その一部に光学窓を取り付けそこに光ファイバーで光束を出し入れすることで、高温水中で紫外可視吸収スペクトルをその場観察する方法に発展させた。この手法は他の分光法にも展開できる。例えば、近赤外分光法は化合物の同定や定性分析に利用できる。また最近、この種のリアクターとして固体を充填したリアクターを用いることで深海底にある熱水噴出孔をモデルとする新しいリアクターの開発にも成功した。

このような背景から、これらの技術シーズを組み合わせれば、高温高压液相中でしかも固体触媒を伴う反応をその場で観測し、研究開発を格段にスピードアップする分析装置を実用化できるだろうと期待される。また、化学プラント装置にこの分析装置を結合すれば、プロセスの効率化・省エネルギー化・省資源化や安全化に大いに役立つ。本プロジェクトでは、高機能化学合成(ディスプレイ材料・塗装部材・顔料合成など)プロセスの効率化・安全管理・環境負荷低減のためのモニタリング、およびそれらの耐熱性向上・環境適合材料による合成・省エネルギーディスプレイ材料の開発などの支援ツールとして、大阪府立大学で開発されたフローリアクター技術を土台として、高温高压液相プラント反応をその場モニタリングする方法の実用化をめざした。

「高性能化学合成プロセス効率化ツール：  
高温高压近赤外スペクトロメータの実用化」  
総括研究代表者 日本ベル株式会社 仲井和之  
副総括研究代表者 大阪府立大学 川村邦男

## 要約

高機能化学合成に欠くことができない従来型の高温高压液相プロセスを、国際競争力の向上、環境・エネルギーの面から見て、プロセスの省エネ・省資源・無公害化と、その研究開発のスピードアップ・効率化することは緊急課題である。近年、高温高压溶液用の分光分析装置として数10秒～数分間の反応をその場観察できる赤外分光計・ラマン分光計が市販されている。しかし、きわめて高価(1500～4000万円)であり、固体触媒を伴う不均一反応を追跡できるアッセンブリーがないので、固体触媒を伴う反応プロセスには対応できない。

一方、大阪府立大学では、溶融シリカキャピラリーチューブを用いて最高400℃で0.002～200秒間に起こる反応をリアルタイム追跡し、かつ紫外～可視(200～600 nm)での吸収スペクトルを測定できる方法を開発した。これは市販の赤外・ラマン分光法と比べ測定可能な時間限界が100～1000倍優れており、装置が単純なため低価格で汎用的な装置を確立できる。

本課題では大阪府立大学のリアクター技術に基づいて、高温高压液相反応を0.01～100秒、700～2500nm、<400℃で毎時20～60試料をその場観測する化学合成の支援ツールを開発する。そこで本研究開発では、高温高压リアクターにキャピラリー型近赤外吸光検出器を接続し、高温高压下でその場で化学反応や物質ならびにその特性を観察できる実用プロトタイプ装置を開発する。このために、以下①～⑤の各項目について検討した。①検出アッセンブリーの設計製作、②周辺技術の確立とシステムの設計製作、③装置の組立と性能評価、④工業的に有用な反応の解析、⑤本装置の実用性の検証。

この結果、①から③、および⑤については日本ベルと共同で開発を進め、④については大阪府立大学で研究を進め以下の成果を得た。①360℃以上、圧力30 MPa 以上、加熱時間1～100秒、波長領域1100～2100nmで使用する検出アッセンブリーを開発し、ドリフトも最小限に抑えることに成功した。②周辺技術として、市販のオートサンプラーと自動圧力調節器を用いて、1時間あたり数～数10試料分析でき、また圧力調節を自動化できた。また加熱ヒータと冷却器を設計製作し、温度安定性を検証した。③この装置を組み立て、試料を測定できることを確認した。④大阪府立大学では本装置の有用性を実証し、アプリケーションの実例を示すために、工業的に有用なアルコールの酸化反応、バイオマスからの有用成分の生成、各種色素染料の安定性の解析を行った。⑤これらの結果を踏まえ、実用装置として、アルコールの酸化反応のその場観察と、色素染料の安定性、ゼオライトによる環境ホルモンの吸着をその場観察した。

## 要約英文

Title: A research tool for the chemical syntheses of high performance and fine chemicals: development of a practical instrument for the near infrared red spectrophotometer for hydrothermal and solvothermal conditions

The liquid chemical processes at high temperature and pressure are essential for the syntheses of fine chemicals. The replacement and enhancement of such traditional and conventional processes with the high performance modern processes, of which low energy and resource consumption and environmental harmless, is an essential issue rescue the environment and energy resources. In addition, the improvement of the research efficiency in the field of such chemical process development is also extremely important. Recently, although infrared red spectrophotometer and Raman spectrophotometer had become commercial products to monitor reaction processes within a few 10 seconds to a few minute, the commercially available instruments are so costly to be widely used. In addition, no assembly to investigate the heterogeneous reactions in the presence of solid catalysts is available to be applied for solid-liquid heterogeneous systems.

On the other hand, a series of technologies have been developed for monitoring hydrothermal reactions at 400 C at 30 MPa within millisecond to second time scale by using fused-silica capillary tubing. Moreover, this technique has been applied to detect *in situ* UV-visible absorption spectra within such extreme conditions.

In the present project, a spectrophotometer is to be plasticized to monitor reactions in liquid in the presence of solid particles at 400 C within 0.01 – 100 second at 700 – 2500 nm with high through-put of 20 – 60 samples per hour to support research investigations of high temperature and pressure liquid-solid systems. A prototype spectrophotometer is designed by connecting a high temperature and pressure flow reactor with an *in situ* near infrared red spectrophotometric detector. This project is consist of (1) development of the detection assembly, (2) development of a whole system with supporting technologies, (3) evaluation of the spectrophotometer, (4) investigation of practical chemical applications where the spectrophotometer will be useful, (5) evaluation of the spectrophotometer by using the practical chemical applications. Conclusively, theses approaches have been succeeded.

## 目次

第1章 概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の窓口	9
第2章 本論1(検出アッセンブリーの設計製作)	8
①-1 キャピラリー型検出部の設計・製作	10
①-2 カプラー	12
①-3 光ファイバーによる光速の伝送	12
①-4 光軸調節法	12
第3章 本論2(周辺技術の確立とシステムの設計製作)	14
②-1 加熱器	14
②-2 冷却器	14
②-3 試料注入	14
②-4 圧力調節	14
②-5 システム	14
②-6 リアクター	14
第4章 本論3(装置の組立と性能評価)	16
③-1 基本性能評価	16
③-2 サンプル測定	16
第5章 本論4(工業的に有用な反応の解析)	18
④-1 リアクターの試験	18
④-2 固体触媒液相反応の反応解析	18
④-3 顔料・染料およびその原料物質の安定性解析	22
第6章 本論5(本装置の実用性の検証)	22
⑤-1 流通系でのメタノールの酸化反応	22
⑤-2 過酸化水素の温度による吸光度の変化	25
⑤-3 色素の安定性の測定	25
⑤-4 ゼオライトによるホルムアルデヒドの吸着	25
第7章 全体総括	27
参考文献	28

## 第1章 研究開発の概要

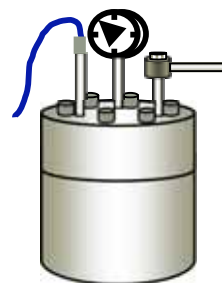
### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

高温高压溶液反応プロセスは、顔料・染料・ディスプレイ材料・塗装部材などの高機能化学合成において広く用いられている。しかし高温高压下の現象をその場で観測できる低コスト・安全、かつ高い信頼性の測定法はない。このため、製品の高性能化・合成プロセスの効率化・安全管理およびそれらの研究開発は技術者の経験とカンに頼るところが大きい。とくに、高機能性化合物の合成プロセスでは、副生成物の目的物に対する割合(E-factor)が5~100と極めて低効率で、中・小規模であるがゆえに最適化も遅れている。同時に、これらの古典的プロセスを高機能化学合成に適合する省エネルギー・省資源・安全なシステムへと転換するためには固体触媒が不可欠であり、その開発競争は激化している。これらの研究開発においても、高温高压液相反応の観測ツールがないため、多大な労力と経費が必要である。

以上のように高機能化学合成に欠くことができない従来型の高温高压液相プロセスは、国際競争力の向上、環境・エネルギーの面から見て、プロセスの省エネ・省資源・無公害化と、その研究開発のスピードアップ・効率化は緊急課題である。

高温高压液相プラントの追跡や運転管理においては、温度や圧力はその場測定できるものの、反応進行度の追跡・副生成物の抑制・安全管理のための、リアルタイム測定は困難である。

研究現場においても、いまだに高温高压オートクレーブ(右図)に試料を仕込んで反応させた後、試料を取り出して分析する方法しかない。すなわち、①高温高压液相中で何が起きているかをその場観測できない、②高価・取扱不便(最大約100kg)・安全性などの問題がある。



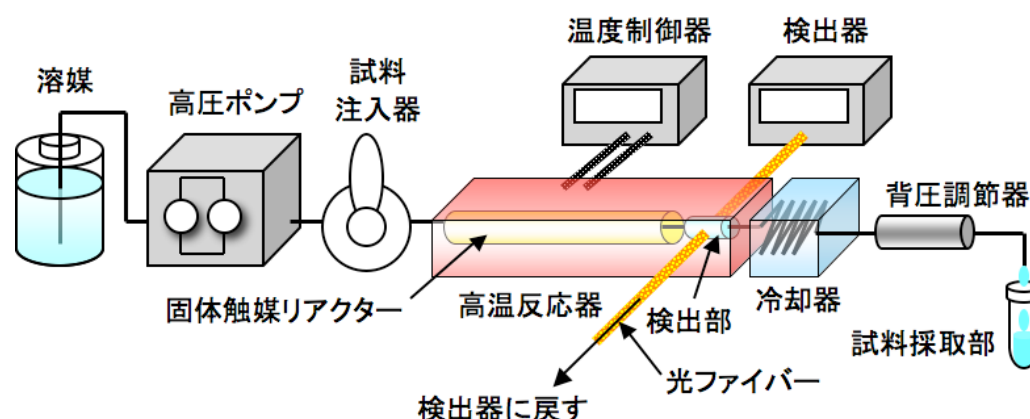
近年、高温高压溶液用の分光分析装置として数10秒~数分間の反応をその場観察できる赤外分光計・ラマン分光計が市販されている(1-3)。しかし、きわめて高価(1500~4000万円)であり、固体触媒を伴う不均一反応を追跡できるアセンブリがないので、固体触媒を伴う反応プロセスには対応できない。

一方、大阪府立大学では、内径0.015~0.25mmのキャピラリーチューブを用いて最高400℃で0.002~200秒間に起こる反応をリアルタイム追跡する方法を開発した(4-8)。これはあらかじめ加熱したチューブに試料溶液を高圧ポンプで送り、加熱された反応チューブを試料溶液が通過する間だけ高温反応を行うという原理である(5)。このとき、チューブとして熔融シリカからなる透明キャピラリーを用いることで、試料が高温にさらされるその場で反応時の紫外~可視(200~600nm)での吸収スペ



クトルを測定できる(8)。これは市販の赤外・ラマン分光法と比べ測定可能な時間限界が100～1000倍優れており、短時間の高温液相反応を行うことができる点で世界最高性能である。

本課題では、高機能化学合成(ディスプレイ材料・塗装部材・顔料合成など)プロセスの効率化・安全管理・環境負荷低減のためのモニタリング、およびそれらの耐熱性向上・環境適合材料による合成・省エネルギーディスプレイ材料の開発などの支援ツールとして、大阪府立大学で開発されたフローリアクター技術を土台として、高温高压液相プラント反応をその場モニタリングする方法の実用化をめざす。試験装置の概要図を下に示す。

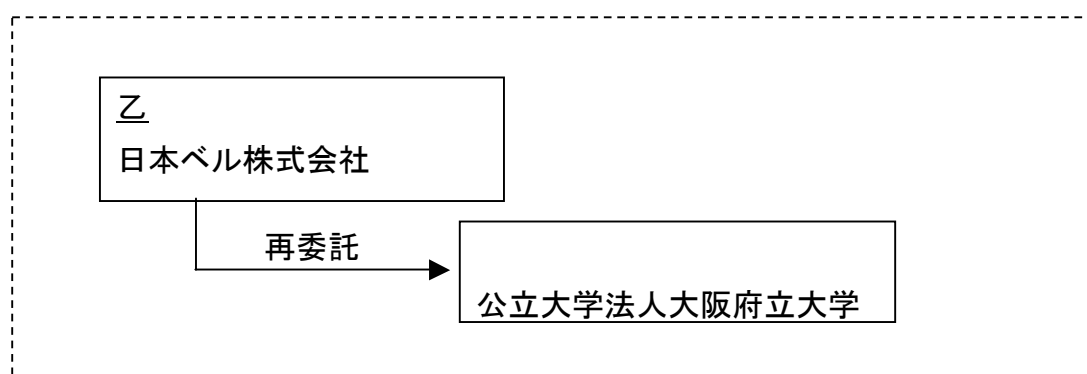


本課題では近赤外分光法が、多成分同時定量・有機化合物の定性分析に大きな威力を発揮することに着目し、近赤外分光法によってプラント内での反応、あるいは研究レベルで高温高压液相反応で観測するための、実用プロトタイプ装置を完成する。特にファインケミカル中間物等は、紫外可視領域ではおおむねブロードな吸収を持つので分別分析は困難であるが、近赤外領域の吸収は化合物によって識別が容易になると期待される。

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織及び管理体制

#### 1) 研究組織(全体)



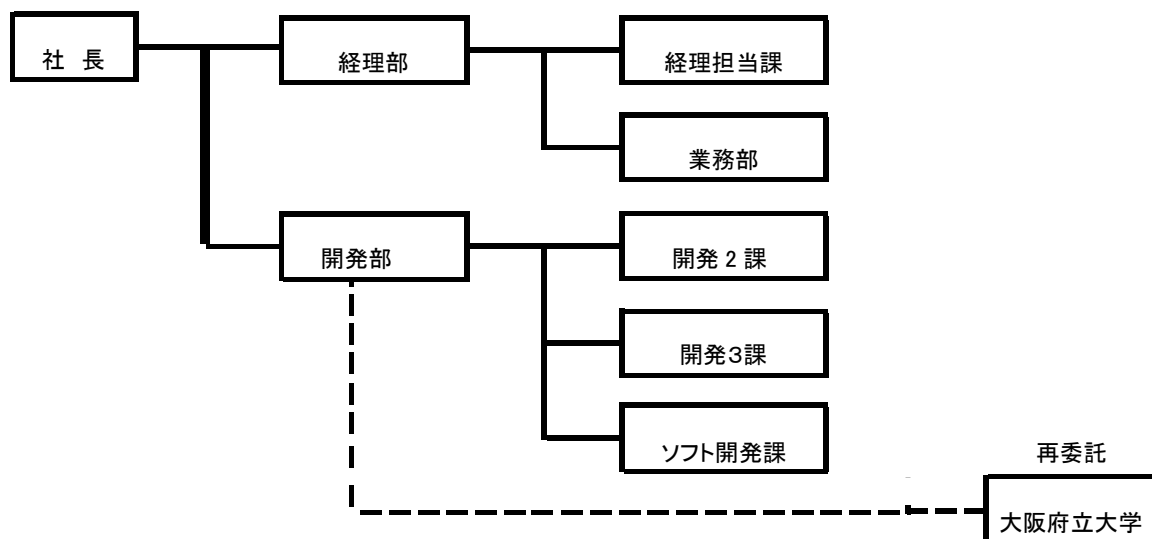
総括研究代表者（P L）  
日本ベル株式会社  
開発部・取締役開発部部长・仲井和之

副総括研究代表者（S L）  
公立大学法人 大阪府立大学  
工学研究科・助教・川村邦男

## 2)管理体制

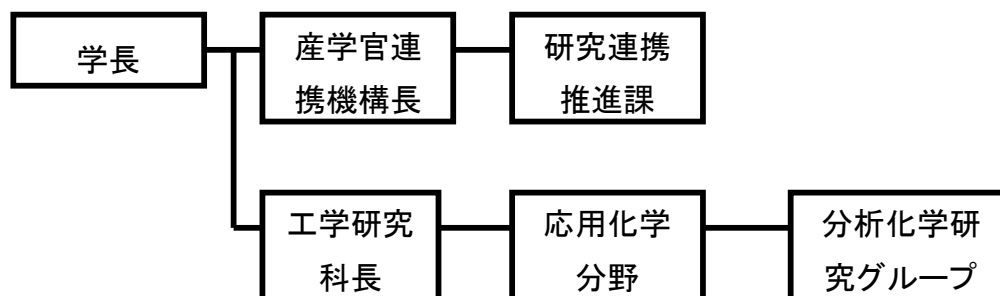
### ①事業管理者

[日本ベル株式会社]



### ②(再委託先)

公立大学法人 大阪府立大学



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】日本ベル株式会社

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
仲井 和之	取締役開発部部長	⑥
村片 三千代	取締役経理部部長	⑥
中塚 貴美子	業務部課長	⑥
上島 尚子	業務部	⑥

②研究員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
仲井 和之(再)	取締役開発部部長	①、②、③、⑤
中村 薫	開発部開発2課 主任	①、②、③、⑤
末吉 俊信	開発部開発3課 課長	①、②、③
家上 治雄	開発部ソフト開発課 課長	① ②、③
千賀 義一	開発部開発2課 課長	① ②、③
多和田 尚吾	開発部開発2課 主任	①、②、③
高木 和輝	開発部開発2課	①、②、③

【再委託先】 公立大学法人 大阪府立大学

②研究員のみ

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
川村 邦男	大学院工学研究科・助教	①、②、③、④、⑤
畑中 翼	大学院工学研究科	①、②、③、④、⑤

上記 2 名の研究員の他に補助員 3 名の協力と、植 嶋 陸 男（大阪府立大学客員教授）がアドバイザーとして従事した。

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

日本ベル株式会社

(経理担当者) 経理部 取締役経理部長

村 片 三 千 代

(業務管理者) 開発部 取締役開発部部长

仲 井 和 之

(再委託先)

公立大学法人 大阪府立大学

(経理担当者) 産学官連携機構 研究連携推進課 主事

寺 口 博 文

(業務管理者) 産学官連携機構 研究連携推進課 課長補佐

川 口 幸 男

(4)その他

委員会メンバー

義元 得治 (日本ベル株式会社)

植 嶋 陸 男 (大阪府立大学)

野元 昭宏 (大阪府立大学)

難波 征太郎 (工学院大学)

松方 正彦 (早稲田大学)

片田 直伸 (鳥取大学)

寺岡 靖剛 (九州大学)

多湖 輝興 (北海道大学)

山中 俊朗 (北海道大学)

後藤 元信 (熊本大学)

塚原 保徳 (大阪大学)

### 1-3 成果概要

顔料・染料などの高性能化学合成には高温高压液相反応が広く利用されている。しかし反応のその場観測が困難なためプロセスの高度化・省エネ化・無公害化および安全管理は十分に進んでいない。また研究開発にも多大なコスト・労力がかかる。本課題では大阪府立大学のリアクター技術に基づいて、高温高压液相反応を0.01～100秒、200～2500nm、＜400℃で毎時20～60試料をその場観測する化学合成の支援ツールを開発する。そこで本研究開発では、高温高压リアクターに近赤外きキャピラリー型検出器を接続し、高温・高压下でその場で化学反応や物質ならびにその特性を観察できる実用プロトタイプ装置を開発する。このために、以下①～⑤の各項目について検討した。

#### ① 検出アッセンブリーの設計製作(日本ベル株式会社・公立大学法人大阪府立大学)

1-1 キャピラリー型検出部の設計・製作:

1-2 カプラー

1-3 光ファイバーによる光速の伝送

1-4 光軸調節法:

#### ① 周辺技術の確立とシステムの設計製作

2-1 加熱器

2-2 冷却器

2-3 試料注入

2-4 圧力調節

2-5 システム

2-6 リアクター

#### ② 装置の組立と性能評価

3-1 基本性能評価

3-2 サンプル測定

#### ③ 工業的に有用な反応の解析

4-1 リアクターの試験

4-2 固体触媒液相反応の反応解析

4-3 顔料・染料およびその原料物質の安定性解析

#### ④ 本装置の実用性の検証

以上の研究項目①から⑤について、①、②、③は日本ベル(株)と大阪府立大学が協力して進め、④、⑤は主に大阪府立大学で研究開発を行った。以下に、研究実施計画に従って研究を行い、様々な検討の結果、実現できたことと実現できなかったこと(あるいは目標に到達したことと、しなかったこと)を具体的に述べる。

#### ①検出アセンブリの設計製作

##### 1-1 キャピラリー型検出部の設計・製作:

耐熱温度400℃、耐圧性30MPaの溶融シリカキャピラリー型検出部の製作を試みた。200～2100nmでの分光測定に成功した。

##### 1-2 カプラー:

光学系を安定させるためのカプラーについて日本ベル(株)と大阪府立大学で協議し、設計と製作を日本ベルで行った。また大阪府立大学では、フェラルの適合性について検討し、外径0.375～0.64、内径0.1～0.54のキャピラリーを接続することができた。また耐熱性および耐圧性も十分に高かった。

##### 1-3 光ファイバーによる光速の伝送:

ファイバーガイド社製の光ファイバーとオーシャンオプティクス製の近赤外分光計・紫外可視分光計を用いることで、安定かつ高精度で近赤外光および紫外可視光を伝送することに成功した。

##### 1-4 光軸調節法:

光軸の調整と光ファイバーの固定法を日本ベル(株)にて議論し、光ファイバーの固定法を明らかにし、測定時のドリフトを常温では0.02程度に抑えることに成功した。

#### ②周辺技術の確立とシステムの設計製作

2-1および2-2の加熱器および冷却器は日本ベル(株)が設計・製作した。それぞれ400℃迄の加熱、および6～14℃の冷却性能を確認した。

2-3および2-4の試料注入および圧力調節には日本分光製のオートインジェクターおよび自動圧力調節器を用いた。試料注入は10～300  $\mu$ Lを毎時20～60試料を注入

できた。圧力調節はおよそ10～30MPa を調節できた。またアップチャーチ社製の簡易型圧力調節器は6～25MPa の範囲で圧力調節可能であった。

#### 2-5 システム:

本装置を構成する、ポンプ、オートインジェクター、高温リアクター、検出部、冷却部、圧力調節器を配管で結合した。検出部において、高温リアクターと検出部の結合法について、市販のユニオンとフェラルを用いて耐熱耐圧性能を持つ結合法を実現した。

#### 2-6 リアクター:

ハステロイのリアクターを日本ベルで製作した。ただし、今回は触媒充填型のリアクターを新しく設計製作するところに至らなかった。また既に大阪府立大学で考案していた、ステンレス鋼製の中空リアクターに鉬物等の固体を充填し、そのフィルター部分だけを冷却する方法で反応部を加熱するという手法で、リアクター内部のフィルター部分に耐熱材料を用いれば高温下で利用できることを確認した。

### ③ 装置の組立と性能評価

#### 3-1 基本性能評価:

上記の構成要素を組み立て、一体型のシステムとして動作することを確認した。

#### 3-2 サンプル測定:

組み立てたシステムを用いて200～2100nmでの測定が可能なことを確認した。また温度は最高366℃まで測定可能であった。

### ④ 工業的に有用な反応の解析

#### 4-1 リアクターの試験

種々の粒子充填法、粒子サイズの調整法、について試験した。一方、高温下で粒子を充填したリアクターが作動するかどうかについては、研究期間内では試験できなかった。

#### 4-2 固体触媒液相反応の反応解析

委員会において触媒反応系について討議を行い工業プロセスとして重要であり、かつ本装置のデモンストレーションとして適当である、主に2種類の反応系について検討した。第1はアルコール類の酸化反応で、芳香族アルコール(ベンジルアルコール)、および脂肪族アルコール(メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール)について酸化

反応を検討した(9)。過酸化水素を酸化剤とし、白金族金属固体触媒等について検討し、触媒活性が存在することを評価した。

第2として、セルロースあるいはグルコースから5-ヒドロキシメチルフルフラールの生成反応に対する固体触媒の効果を調べた。触媒として酸化タングステン等について触媒作用を検討した。

#### 4-3 顔料・染料およびその原料物質の安定性解析

色素は種々のディスプレイの素材でありその原料や生成物の安定性はそれらの化学プロセスの効率化あるいは生成物の品質管理において重要である。そこで、さまざまな芳香族化合物、アゾ色素類、ポルフィリンなどの色素の高温水中における熱安定性を調べた。

#### ⑤本装置の実用性の検証

完成した装置を用いて、上記④の4-2の脂肪族アルコールの酸化反応と4-3の色素の熱安定性を検討した。脂肪族アルコールとしてメタノールを検討した。今回は、固体触媒を充填したフローリアクターの性能評価には至らなかったため、触媒は均一系(すなわち溶液)を用いた。触媒として上記の検討で酸化タングステンが効果が高いことが分かったので、タングステン酸ナトリウムを用いた。酸化剤は過酸化水素を用いた。その結果、250℃までで測定したが、近赤外領域(1100～2100nm)では実際に高温下で酸化反応が進みその結果が近赤外領域に現れるというデータは得られなかった。環境ホルモンであるホルムアルデヒドのゼオライトによるパルス吸着を行った結果、パルス変化が検出できゼオライト系による吸着現象の解明にも使用可能であることが判明した。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

日本ベル株式会社 開発部 取締役開発部部長 仲井和之

電話:06-6841-2161

ファックス:06-6841-2767

E-mail:kazu@nippon-bel.co.jp

大学院工学研究科・応用化学分野・助教・川村邦男・

電話:072-254-9284

ファックス:072-254-9910

E-mail:kawamura@chem.osakafu-u.ac.jp



## 第2章 本論1

### ① 検出アセンブリの設計製作(日本ベル株式会社・公立大学法人大阪府立大学)

#### ①-1 キャピラリー型検出部の設計・製作

大阪府大におけるこれまでの検討によって、測定部において溶融シリカキャピラリー(内径0.1mm、外径0.375mm)に対して、バンドルサイズ $\phi$ 1mm程度の照射光と受光用の2本の光ファイバーを直交させ検出することで、紫外可視吸収スペクトルをとることができることが確認されていた(1)。しかし、振動・昇温によって検出シグナルを精度良く得ることが難しかった。本研究では、最適のキャピラリーサイズ、キャピラリーと光ファイバーの位置、振動や昇温によってキャピラリー・光ファイバー・その固定器具・ブロックヒーターなどの変形やひずみによって生じる光軸のずれを以下に抑えるかということについて検討し、キャピラリーサイズ、光ファイバー、結合用カプラーはどのような特性と構造を持つべきかを検討した。

#### ①-1-1 出光と受光の2本の光ファイバーの最適な位置

近赤外光を出光および受光するための2本の光ファイバーとキャピラリーの位置関係を探した。溶融シリカキャピラリーサイズは内径0.1~0.5、外径0.35~0.6mm程度で光ファイバーにはコアサイズ0.2mmのシングルファイバーを用いた。出光用と受光用の2本の光ファイバーの間にキャピラリーを挟み計測を行った。

出光側の光ファイバーのコアをキャピラリーの中心に配置してこれらをステージ上に固定し、受光側の光ファイバーを出光用光ファイバーと同じ光軸上に配置する。ここで、受光用光ファイバーの動きを、光ファイバーの光路軸をX(光ファイバー同士の間隔に相当する)、キャピラリーに対して平行な軸をY(出光ファイバーと受光ファイバーの横の動きに相当する)、XとYに直交する軸(出光ファイバーに対する縦の軸)をZとし、X、Y、Z軸における、紫外可視分光器における受光シグナル・透過率あるいは吸光度の強度を測定し、同時に顕微鏡を用いてこれらの位置を観測した。光ファイバーの移動には、駿河精機製のXYZステージをもちいた。これらの位置と受光シグナル・透過率あるいは吸光度との関係から、最適な位置を求めることを試みた。

最大の受光強度が得られた光ファイバーの配置は、出光側の光ファイバーに対してコアの中心が一致する位置であることを確認した。X軸については、光ファイバーの端面同士が密着している位置であった。実際に、顕微鏡で2本の光ファイバーの中心がX軸上に配置されていることを確認した。また、光ファイバー間の距離を調べたところ、ある程度接近させると測定するのに十分な光強度を得た。

### ①-1-2 キャピラリーの位置の探索

2本の光ファイバーの間にキャピラリーを挟み、最大受光強度が得られる条件を調べた。この場合には、色素を含む試料溶液をキャピラリー内に注入して調べた。

その結果、光ファイバーのコアの中心とキャピラリーの中心とが一致するときに、最も強い受光強度が得られ、かつ吸光度も大きくなった。ここでキャピラリーの平均光路長は0.079mmと計算されるが、理論的に得られる吸光度とほぼ一致した。すなわち屈折による光の広がりや、ファイバーコアから出光する光の広がりの影響をあまり受けずに受光できていることを示唆している。

### ①-1-3 光ファイバーの角度の探索

最適な位置に光ファイバーとキャピラリーを配置し、受光側光ファイバーの光軸に対する角度を変えて受光強度を観測した。この結果から、光軸に対するずれがない状態(0度)のときに最も受光強度が高いことを確認した。ただし、実験で調べた10度程度でのずれでは、吸光度は50%以内の現象にとどまり、吸収スペクトル測定は可能であった。

### ①-1-4 キャピラリーの選択

GLサイエンス製の溶融シリカキャピラリーを用いて、200～2100nmの近赤外領域で使用可能であることが分かった。ここで試験した内径0.1mmの光路長は一般の吸光度セル(1cm)に対して100分の1である。そこで耐熱性・耐圧性を損なわずに光路長を大きくするため、内径の大きな石英製の特注キャピラリーの性能を評価した。これらのキャピラリーは内径0.3mmなのでおよそ3倍の吸収が得られた。特別形状をもつキャピラリーは使いにくいという難点があるが、円形の特注キャピラリーは光路長を大きくできる点で、実用化においては有効である。

### ①-1-5 ポリイミドコーティング

GLサイエンス社製のポリイミドポリマーコーティング用試薬を試験した。しかし、内径の異なるキャピラリーのいずれにおいても均一にコーティングすることはできなかった。市販のポリイミドコーティングされているGLサイエンスのシリカキャピラリーチューブに比べて、これらのコーティングしたキャピラリーは曲げ強度においても大きく劣っており、すぐ壊れた。

一方で、イミドコーティングを剥がしたキャピラリーの強度と扱いやすさを知るために、

グラファイトフェラルとユニオンを用いてステンレス鋼製 1/16 チューブとの接続できるかどうか試験した。この場合には注意深く接続すれば、キャピラリーは壊れなかった。

## ①-2 カプラー

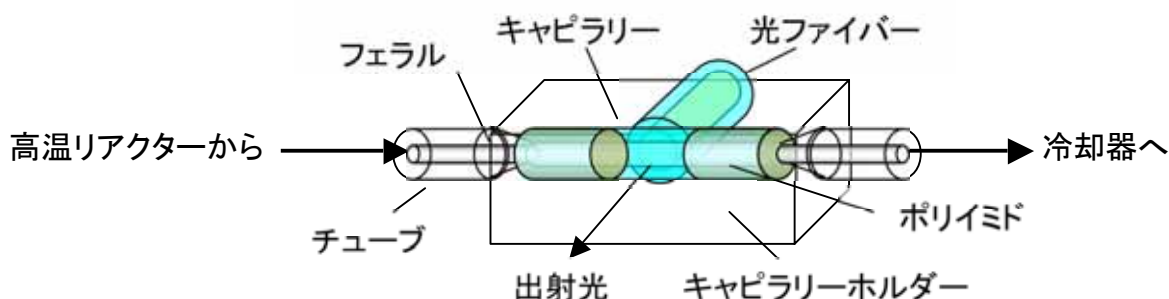


Fig. 1.1 カプラーの概念図

大阪府立大学でのこれまでの成果をもとにしてカプラーの製作について日本ベルと大阪府大と最適な構造について議論した。カプラーの概念図をFig. 1.1 に示す。キャピラリーと光ファイバーを完全に固定した。また、この固定器具全体を加熱ブロックヒーターに設置する。400℃、30MPa で使用可能なカプラーを設計し製作した。

カプラーおよび高温リアクター内のチューブには市販のユニオンとフェラルを用いた。

## ①-3 光ファイバーによる光速の伝送

大阪府立大学のこれまでの調査・研究によってファイバーガイド社では超高温耐熱性の光ファイバーを製作でき、かつ紫外可視領域では高性能であることを確認している。これらのことを考慮した上で、大阪府立大学で、カプラーとの接続部分に必要なステンレス鋼製ガイド等を含む光ファイバーの設計し、仕様を決定した上で、2500nmまでの近赤外で透過性が高く400℃までの耐熱性を持つ光ファイバーの製作を依頼した。

## ①-4 光軸調節法

大阪府立大学のこれまでの研究によってキャピラリーと光ファイバーの微小なずれ、および温度上昇に伴う変形や歪みが測定に大きく影響を与える可能性があることが分かっていたので、光軸調節法について日本ベルと大阪府立大学で議論した。その結果、市販の装置としては、いったん出荷までにキャピラリーと光ファイバーの位置をあわせたら、その後はメンテナンスフリーで使うことができることが望ましいので、キャピラリーを固定器具で固定する方法を採用した。

キャピラリーはカプラーで固定し、光ファイバーとキャピラリーの位置関係を、光の増減を確認しつつ調整した。同時にキャピラリー内に水を流し、NIR 測定器で測定して水のスペクトルが検出される事を確認した。

次にこの位置にキャピラリーを固定して、室温(19℃)と140℃で、NIR 測定器をもちいて近赤外での吸光度を測定した。その結果をFig. 1.2、Fig. 1.3に示す。これらからの結果から、吸光度のドリフトは0.02 吸光度／1時間の範囲と

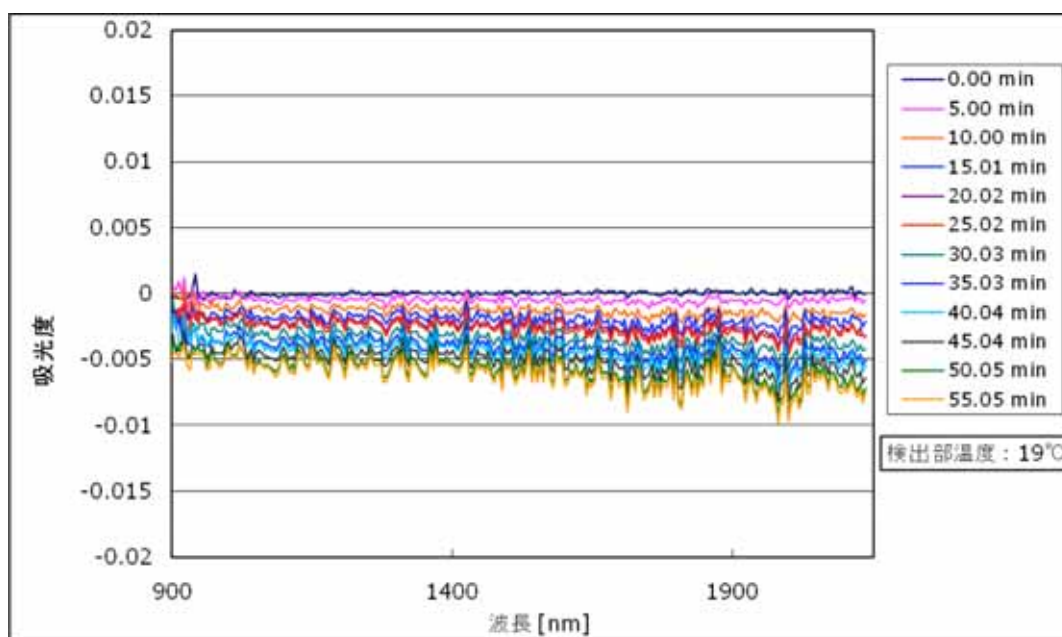


Fig. 1.2 吸光度安定性試験、検出温度 19℃

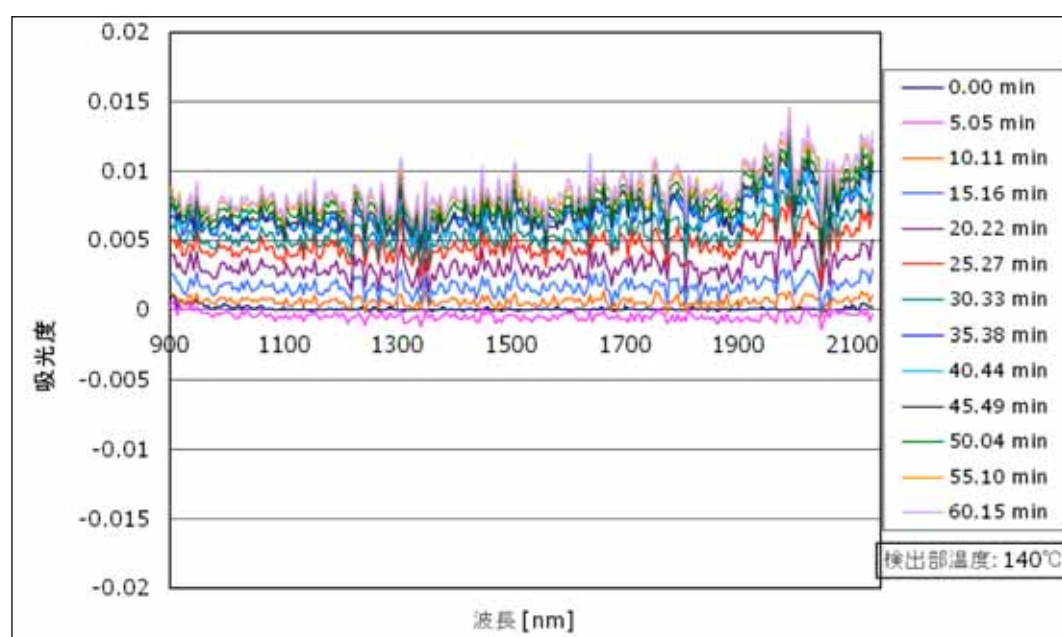


Fig. 1.3 吸光度安定性試験、検出温度 140℃

いう当初の目標内に収めることに成功した。

### 第3章 本論2

#### ② 周辺技術の確立とシステムの設計製作（日本ベル株式会社・公立大学法人大阪府立大学）

日本ベルにて、大阪府立大学と打ち合わせを重ねながら、それぞれの装置を設計・製作した。

##### ②－1 加熱器

日本ベルにて 400℃まで昇温出来る加熱器を設計・製作した。この加熱器で 400℃まで昇温度した際の時間ごとの各地点での温度を調べた。検出部出口の温度はその他に比べてやや低かったが、加熱器として十分な性能を発揮することを確認した。

##### ②－2 冷却器

ペルチェ素子を用いた冷却機を設計・製作した。これを試験した結果、冷却器として十分な性能を持つことが分かった。

##### ②－3 試料注入

日本分光製のインテリジェントオートサンプラを用いた。試料注入量を最小1  $\mu\text{L}$ ～最大数1000  $\mu\text{L}$ にまで調節でき、試料注入時間をコントロールできるなどの点で本システムに組み込んで十分な性能を持つ。

##### ②－4 圧力調節

日本分光製の全自動圧力調整弁を利用した。この結果から、圧力の調節機能は本システムにおいては十分であることが分かった。またアップチャーチ社製の手動式圧力調節器を試験した結果、6～25MPa の範囲で使用可能だった。

##### ②－5 システム

本装置の構成には市販のユニオンやオシネとフェラルを用いることで結合できたが、一体化(小型化)について今回は着手できなかった。

##### ② －6 リアクター

###### ②－6－1 フィルターサイズの検討

本装置では、チューブ型リアクター(以下、カラム)に固体を充填するために、両端に高温高圧に耐えるフィルターを設置しなければならない。そこで、0.015～0.04mm

の細孔を持つ金網を用いて試験したが、いずれの場合もフィルターとして利用可能であった。

### ②-6-2 市販パッカーの利用

固体試料をチューブ型リアクターに充填する方法を検討した。大阪府立大学では、粒径をリアクターサイズより小さくそろえた後に内径1.5mmのチューブに充填出来ることを既に確認した。ただし、カラムの内径が小さいためにかかなりの手間と時間がかかる。そこで、高速液体クロマトグラフィーの充填剤用のパッカーを利用することを試みた。このパッカーを用いると、0.2～0.3mmの硝子ビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズは簡単に充填できた。一方、粒径が小さい場合には充填はかなり困難であった。

### ②-6-3 固体の充填に関するその他の検討

上記の結果から、固体を粉砕して充填する場合には、粒径をそろえることが必要であることと、あらかじめ粒径のそろったアルミナなどの担体に触媒を保持することが有効であると考えられる。そこで、この種の触媒の調製を試みた。ただし、今回は、これらを完成した装置を用いて評価するには至らなかった。

一方、キャピラリーに触媒粒子を充填できれば、触媒表面の様子を高温下でその場観察することも可能である。そこで、反射型光ファイバーを用いて検出が可能かどうか検討した。この結果から、ある程度測定が可能であることを知ったが、感度が低く高感度化が不可欠であろう。

## 第4章 本論3

### ③ 装置の組立と性能評価（日本ベル株式会社・公立大学法人大阪府立大学）

#### ③-1 基本性能評価

日本ベルで大阪府立大学と共同して装置を Fig. 3.1 のように組み上げた。上述した結果から、本装置の基本的性能は十分な性能を持つことを確認した。

#### ③-2 サンプル測定

##### ③-2-1 水の受光強度

日本ベルと大阪府立大学と協力して、本装置を用い、水を試料として900～2100nmでの吸収スペクトルを測定した。水は1400nmおよび1900nm周辺に強力な吸収帯を持つ。このため、一般的な近赤外(NIR)分光光度計ではこの吸収は強力なため、溶媒として水を用いる際には、これらの波長あたりでは溶質の吸収を測定することはできない。一方、本装置では、光路に内径0.1mmのキャピラリーを用いているために、この水の吸収が十分弱くなる。すなわち、本装置の感度は原理的に低いという問題があるが、このように溶媒の吸収を極限まで小さくして測定できるというメリットがあることが分かった。

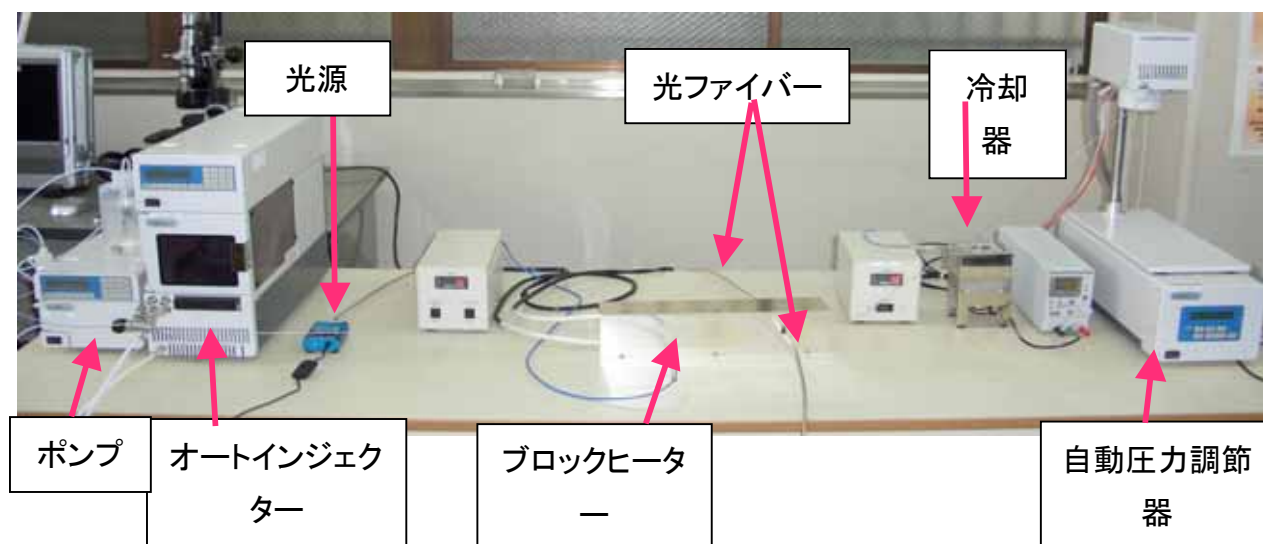


Fig. 3.1 システム化した本装置

##### ③-2-2 近赤外領域における水の光吸収の温度依存性

室温(19℃)の水の受光強度をレファレンスとして、19℃～366℃までの水の吸光度の変化を測定した。結果を Fig. 3.2 および Fig. 3.3 に示す。これらの結果から、吸光度のバツ



クグラウンドは 140℃までで減少しさらに温度を上げると増加した。また全波長で一様に変化するのではなく、140℃までの温度範囲では水の吸収帯である1400nmおよび1900nm付近の吸光度は他の波長に比べて減少が緩やかであった。また、140℃以上では全体的に吸光度は増加した。

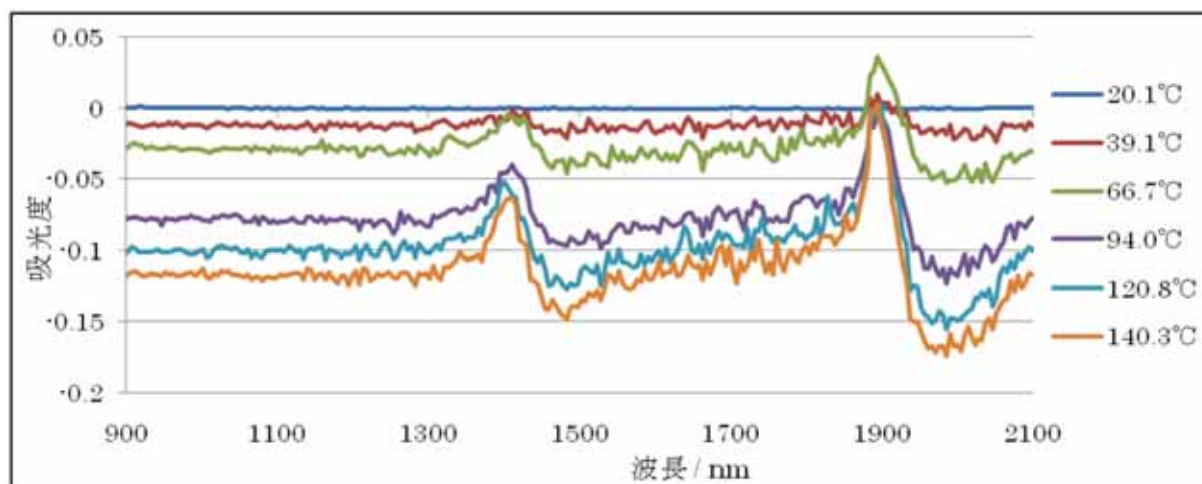


Fig. 3.2 近赤外領域における水の吸収スペクトル変化(19～140℃)

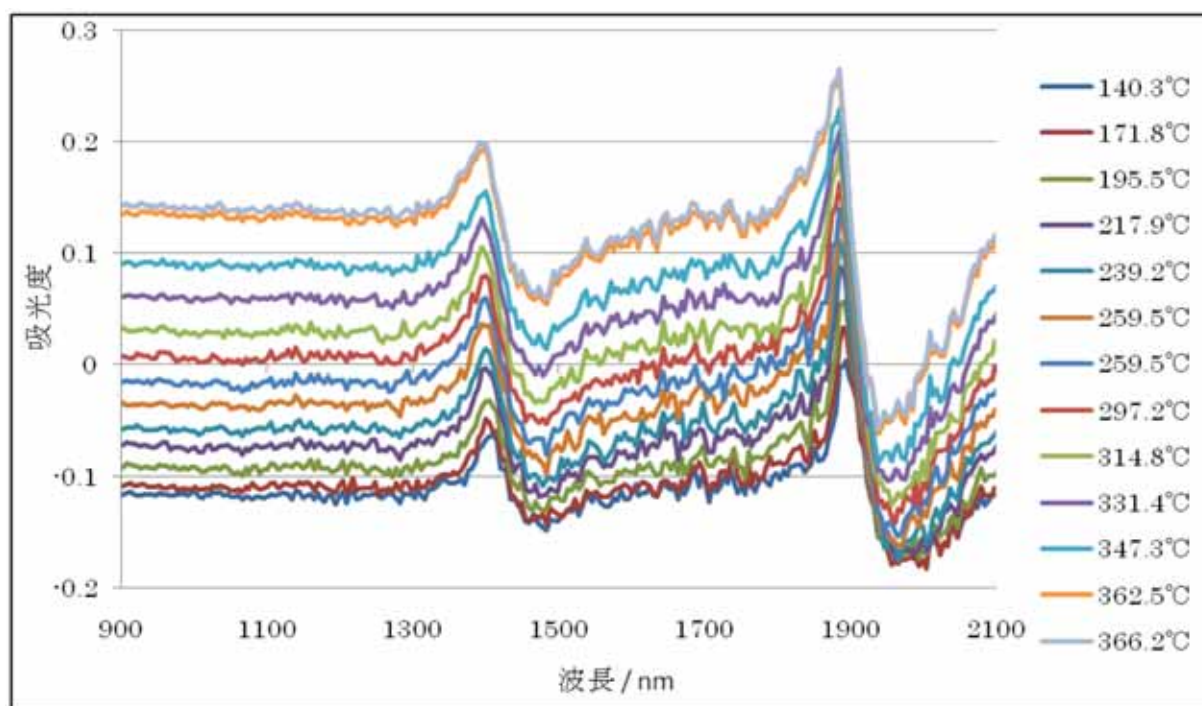


Fig. 3.3 近赤外領域における水の吸収スペクトル変化(140～366℃)



## 第5章 本論4

### ④工業的に有用な反応の解析（公立大学法人大阪府立大学）

#### ④-1 リアクターの試験

大阪府立大学では、様々な固体粒子を充填し、フィルター部分だけを高温下におかないタイプの装置を用いて、粒子の目詰まりがなく、かつ水溶液を0.05～2mL/minで流すことができることを確認している。今回は、研究期間の制約のため固体を充填したリアクターを設置して実験することは出来なかった。

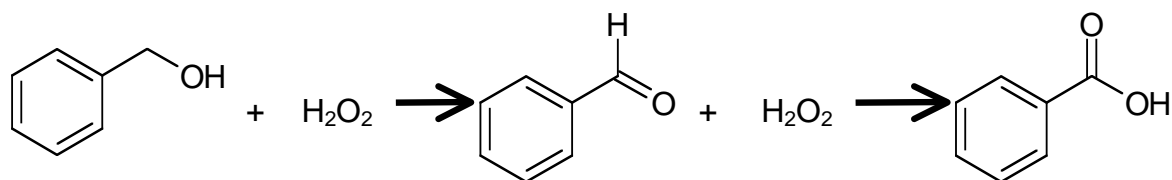
#### ④-2 固体触媒液相反応の反応解析

工業的に有用な反応の実例として、①アルコール類の酸化反応と、②セルロースまたはグルコースからの5-ヒドロキシメチルフルフラールの生成について固体触媒反応および、一部の均一系触媒について検討した。

##### ④-2-1 アルコール類の酸化反応

大阪府立大学ではこれまで、ベンジルアルコールの過酸化水素による酸化反応について、タングステン酸ナトリウムを溶解した均一的反応を研究した(9)。ベンジルアルコールからは酸化反応によって、ベンズアルデヒドおよび安息香酸と酸化が起こりえるが、これらの物質は紫外領域(200～300nm)に吸収を持ち、しかもそれぞれの極大吸収波長が異なるので、我々がこれまで製作してきた紫外可視ような装置でも追跡できる。そこで今回はこれらの研究を土台として、第1に、ベンジルアルコールの酸化反応に対する固体酸化物および白金族金属を担持した市販の触媒の効果を調べた。

ベンジルアルコールの酸化反応を種々の条件下で行った(Scheme1)。ベンズアルデヒドおよび安息香酸はそれぞれ250nmおよび228nmに極大吸収を持つ。ベンズアルデヒドと安息香酸の生成量を HPLC を用いて定量した。Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 触媒は均一系触媒であり、白金族金属はアルミナまたは炭酸カルシウムに担持した触媒である。120℃および200℃のどちらの場合にもベンジルアルデヒドが各触媒によって生成することが分



Scheme 1 ベンズジルアルコールの酸化反応

かる。また、触媒がない場合には各生成物の量を見ると、安息香酸まで反応が進んでだが、触媒を用いることで、選択的にアルデヒドで反応を停止しているように見えた。

一方、メタノールなどの脂肪族アルコールは190～200nm付近に吸収を持つが、この領域での吸収帯は物質の特性を余り反映しない。そこで、①脂肪族アルコールとその参加によって得られるアルデヒドと酸の近赤外領域における吸収特性を調べ、②固体触媒による酸化反応によってこれらの生成物を近赤外分光光度法で調べた。

水を参照とした場合には、1mmセルを用いても1400nm付近と1900nm付近の強い吸収帯を補正して測定することはできなかった。スクリーニングとして、エタノールを過

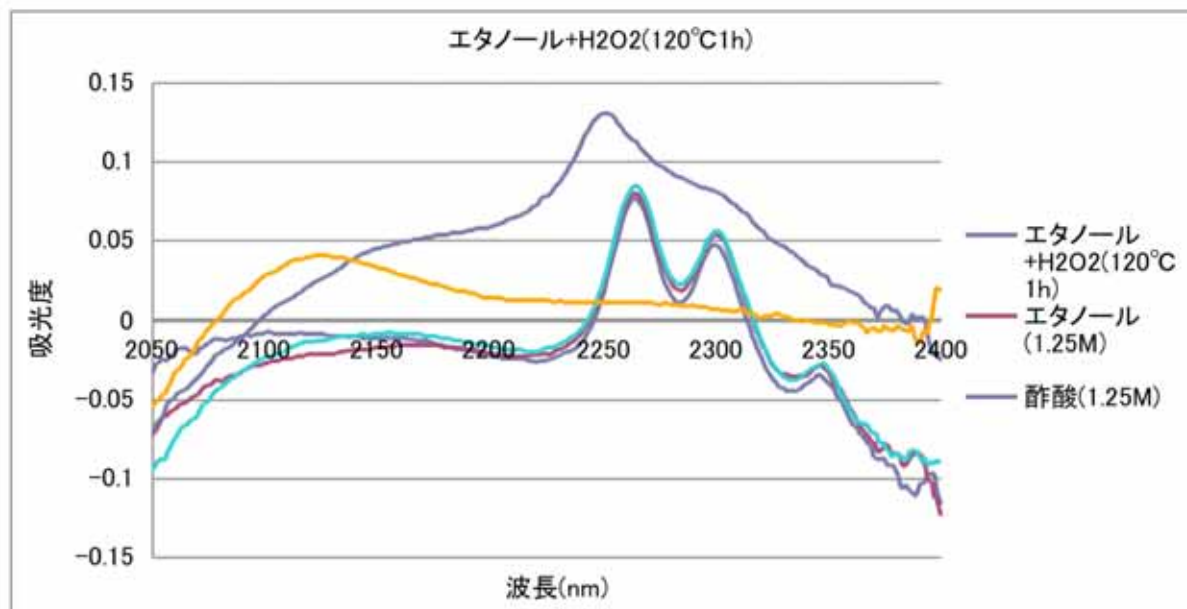


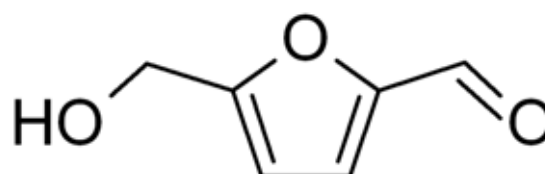
Fig. 4.1 エタノールの酸化反応の近赤外分光分析

酸化水素存在下で反応させ、触媒として各種白金族金属担持触媒を加えその効果を調べた (Fig. 2.1)。この結果、1400～1900nmでは反応による影響をある程度検知できた。酸はアルコールおよびアルデヒドとは2050nm以上のスペクトルが異なり、これは特性吸収であると推定される。本研究では、吸収を目安としてアルコール類の酸化反応を追跡することにした。そこで第1にホルムアルデヒドからギ酸が生成する系について、種々の金属酸化物の影響を調べた。結論として、タングステン酸系触媒が最も効果が高かった。

次にメタノールからn-ブタノールについて酸化反応を試みた。メタノールからの反応ではギ酸の生成は認められなかった。またその他のアルコール類の酸化反応でも酸の生成は確認されなかった。また、過酸化水素を加えたときの溶存酸素濃度を測定した。この結果、この酸化反応は溶存酸素によって起こっていることが推定された。

#### ④-2-2 セルロースおよびグルコースからの5-ヒドロキシメチルフurfuralの生成

セルロースはバイオマスとし重要である。その有効な利用法が探索されてきた。1つの利用法としてセルロースをグルコースモノマーとして回収し、さらにそこから医薬品などのファインケミカルの原料である5-ヒドロキシメチルフurfural (HMF)などを生成する。この触媒として近年酸化ニオブが有用であることが見いだされた。そこで本研究では、グルコースからのHMFの生成に対する固体触媒の効果と、セルロースからの直接的なHMFの生成を試みた。



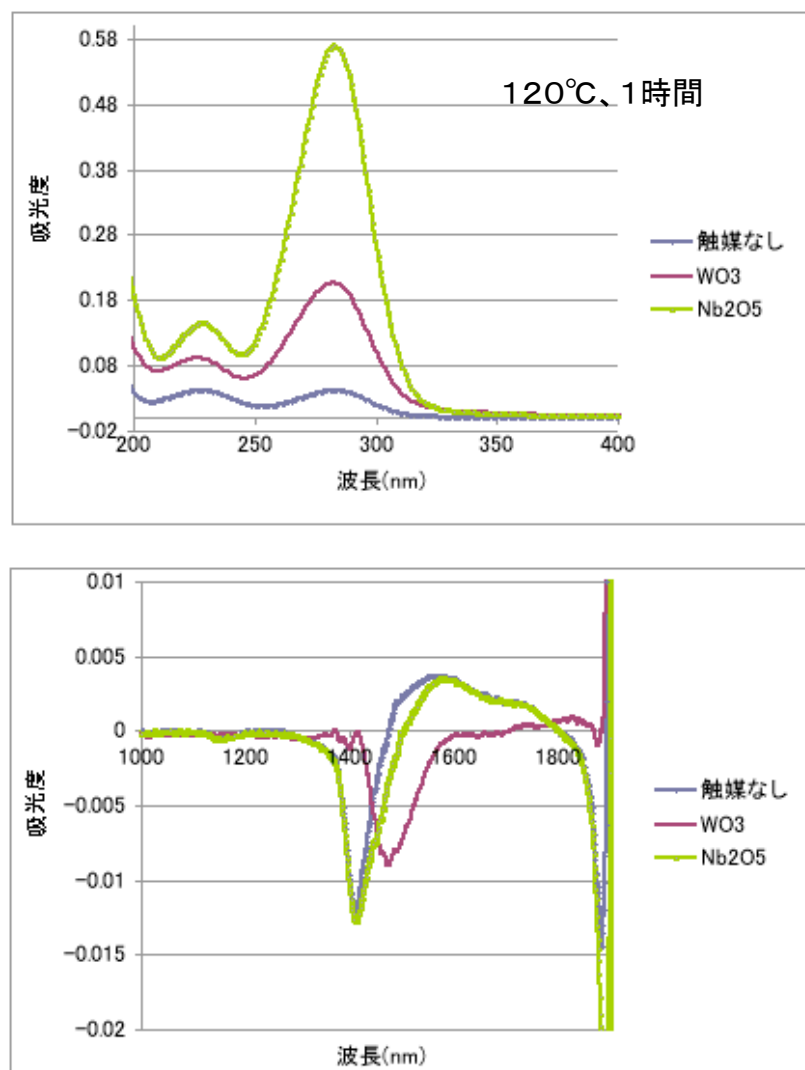


Fig. 4.2 グルコースから HMF の生成紫外可視近赤外分光分析

グルコースからの HMF 生成に対する酸化タングステンおよび酸化ニオブ触媒を用いて反応させたときの吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 2.2 に示す。HMFは近赤外領域には特徴的な吸収を持たないが、紫外可視領域では284nmに極大吸収をもつので、HMFの生成を追跡できる。同時に、種々の HPLC カラムで生成物の保持時間をチェックして HMF が生成したことを確認した。

#### ④-2-3 シリカ粒子に対するベンジルアルコールの吸着相互作用

本装置では、カラムに微細粒子を充填し、その触媒上で反応した物質をその場観測しようとするものである。そこで、固体粒子に対して反応物がどの程度の吸着をするかを知るために、シリカゲル充填したHPLCカラムに対する、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、安息香酸の保持時間の温度依存性を調べた。その結果、温度を増加させると、

いずれの場合にも保持時間は短くなることを確認した。本装置を用いれば、さらなる高温下で、触媒に対する溶質の吸着能と触媒能との関係について情報が得られると考えられる。

#### ④－3 顔料・染料およびその原料物質の安定性解析

顔料や染料はディスプレイ等の先端技術に用いられる。そこで、ルモガリオン、ピリジルアゾレゾルシノール(PAR)、テトラスルホナトフェニルポルフィン(TPPS)等の色素について、120℃、200、230、250℃における安定性を解析した。吸収スペクトル変化から求めた試薬の残存率をTable 4.1 に示す。

Table 4.1 高温水中における色素の安定性

温度(℃) 加熱時間(時間)	反応条件				
	120	200	230	230	250
	1	1	1	3	3
色素等	残存率(%)				
ルモガリオン		99.5	120.5	0.0	
4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール		7.9	0.0	0.0	
テトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸		75.5	75.9	54.6	

## 第6章 本論5

### ⑤ 本装置の実用性の検証 (日本ベル株式会社・公立大学法人大阪府立大学)

実際に組みあがった反応装置をもちいて実験を行い、データを得た。そのデータをもとにその場測定が可能な条件を見出し、本装置の有用性を実証した。

#### ⑤－1 流通系でのメタノールの酸化反応

##### ⑤－1－1 サンプル測定

本装置を用いてメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、過酸化水素水のそれぞれの吸収スペクトルを、水をレファレンスとして室温と120℃で測定した。その結果をFig. 5.1 および 5.2 に示す。通常の分光光度計では1400nmと1900nm付近に水の強い吸収帯があるため、この範囲で水の吸収のバックグラウンドを補正して測定することは困難である。一方、本装置においてはこれの吸収の影響を受けずに測定ができた。

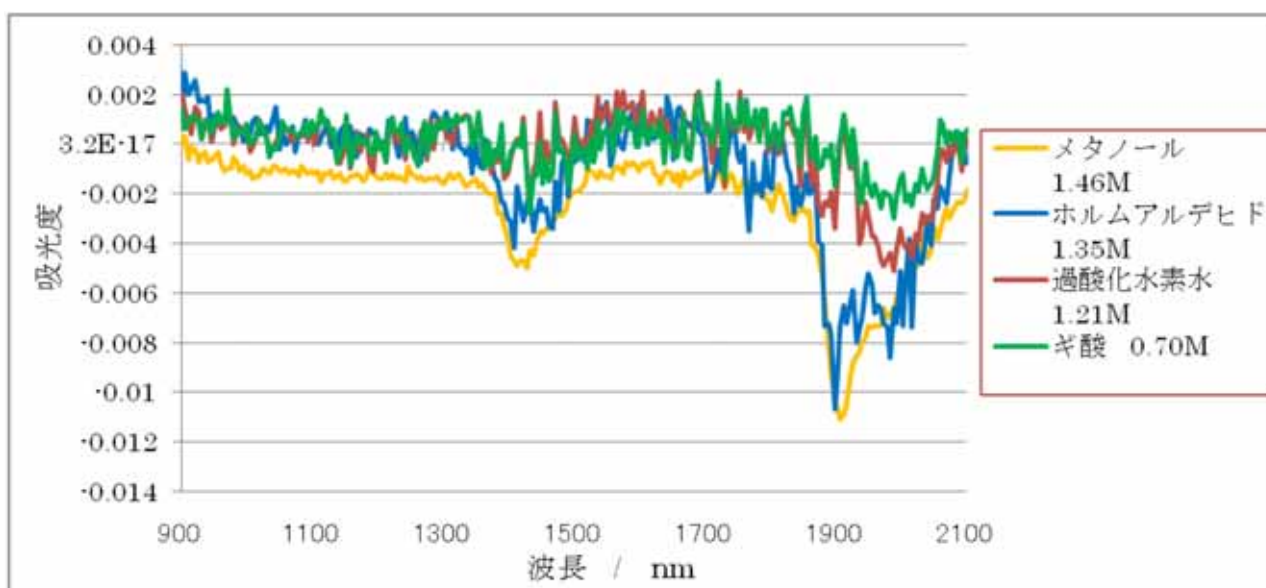


Fig. 5.1 室温での各サンプルの吸光度

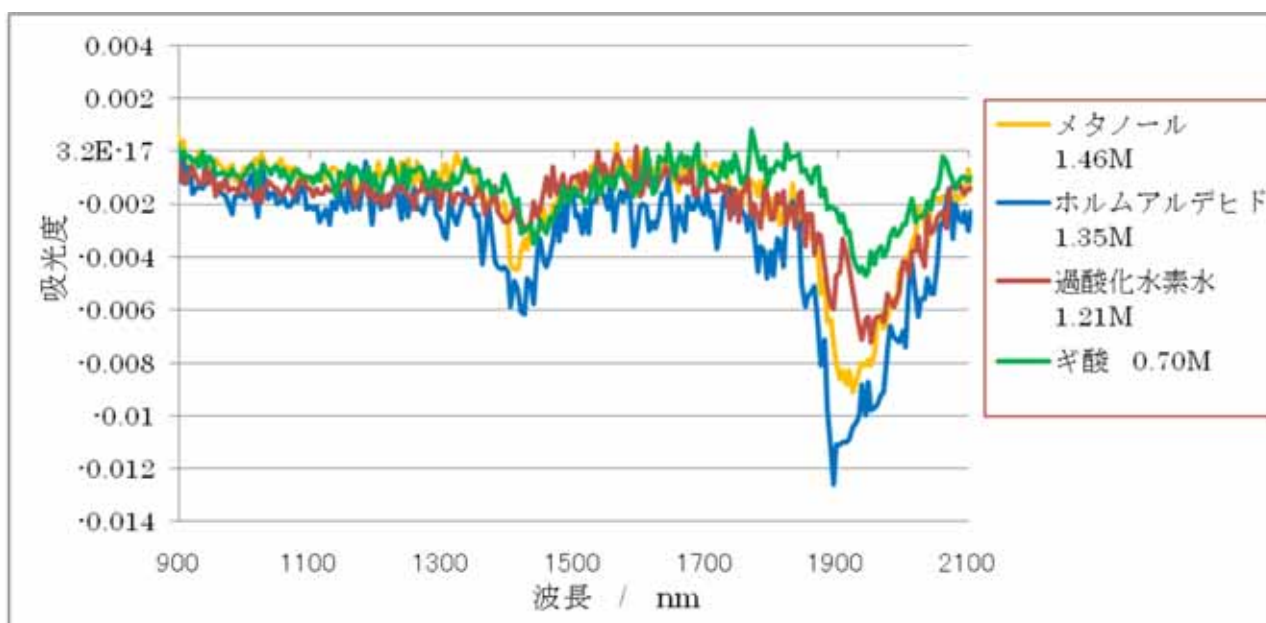


Fig. 5.2 120°Cでの各サンプルの吸光度

### ⑤-1-2 反応測定

本装置を用いて、均一触媒存在下での過酸化水素によるメタノールからギ酸への酸化反応を調べた。均一触媒としてタングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) を用いた。この反応過程を室温、120°C、140°Cでその場測定した。バッチで検討した結果からは、この酸化反応はメタノールのホルムアルデヒドへの酸化反応で停止する傾向が見られた。そこ

で、今回はメタノールからホルムアルデヒドへの酸化反応とホルムアルデヒドからのギ酸への反応をそれぞれ追跡した。反応は、試料注入後から10秒ごとにスペクトルをとった。この際に最も変化が大きかった時間、すなわち試料が通過するピーク時間での吸収スペクトルをそれぞれ Fig. 5.3 および 5.4 に示す。これらの結果は、メタノールからホルムアルデヒドおよびホルムアルデヒドからギ酸への酸化反応は120℃あるいは140℃で実際に進行したことを強く示唆してはいない。これは、この反応に伴う吸収スペクトル

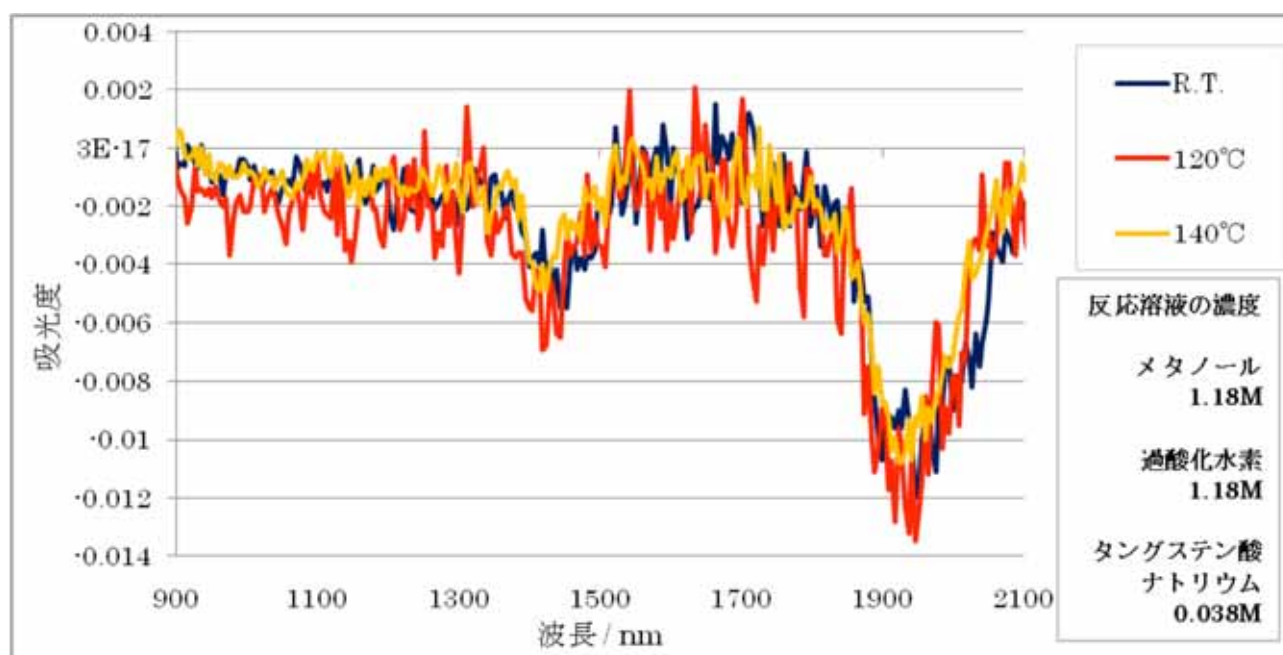


Fig. 5.3 メタノールの各温度での酸化反応

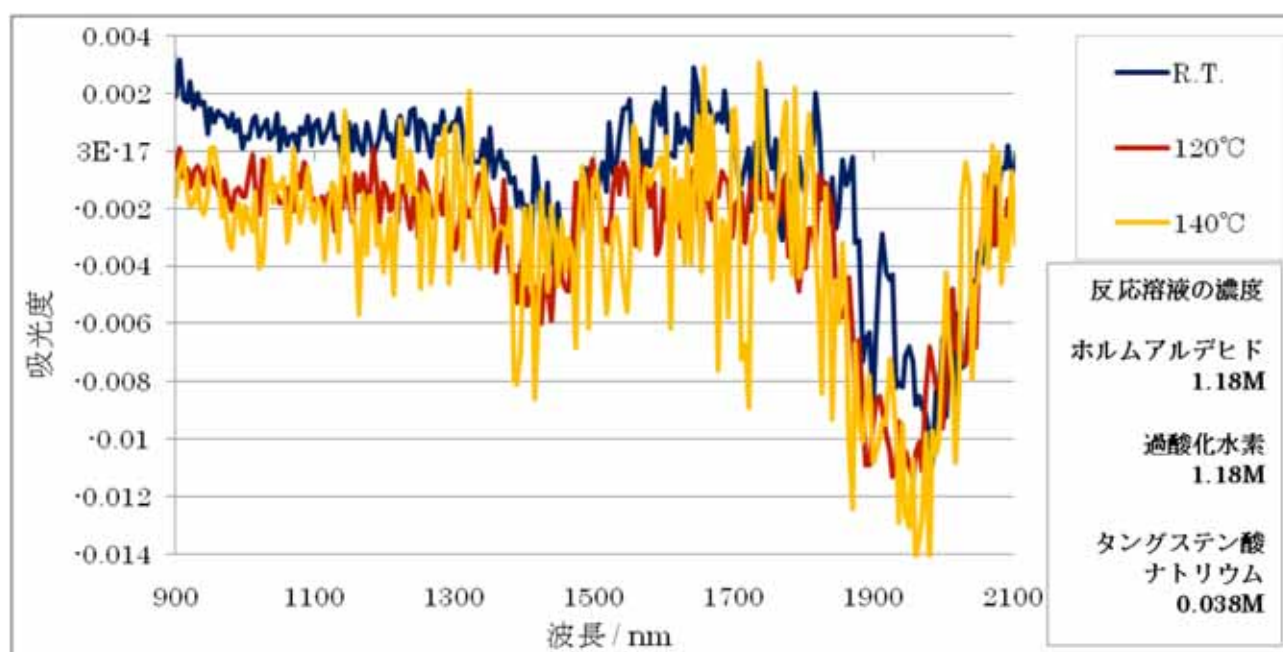


Fig. 5.4 ホルムアルデヒドの各温度での酸化反応



変化が大きくないことと、フローリアクター内を試料が通過時間が約5秒と短いため、反応が十分に起こっていなかったためであると、推定される。

#### ⑤-2 過酸化水素の温度による吸光度の変化

上記の反応系では、過酸化水素を含む溶液で高温によって酸素が発生し、これがベースラインを増加させる原因であると推定した。そこで、過酸化水素だけを含む溶液を調製し、これを本装置に注入し、10秒間隔で吸収スペクトル変化を観測した。これらの結果から、200℃および250℃では、吸収スペクトルのベースラインが突然大きくなる現象が見られた。さらに詳しく現在調査中である。

#### ⑤-3 色素の安定性の測定

本装置をもちいて色素の温度安定性を調べた。その結果の一例を Fig. 5.5 に示す。ルモガリオンおよび PAR はアゾ色素であるが、ルモガリオンは PAR に比べて安定であった。一方、ポルフィリンは 250℃でもほぼ安定だった。これらの色素の安定性の傾向や順番は、バッチ式で反応を行った場合と一致している。このことから、本装置は正常に機能しているといえる。

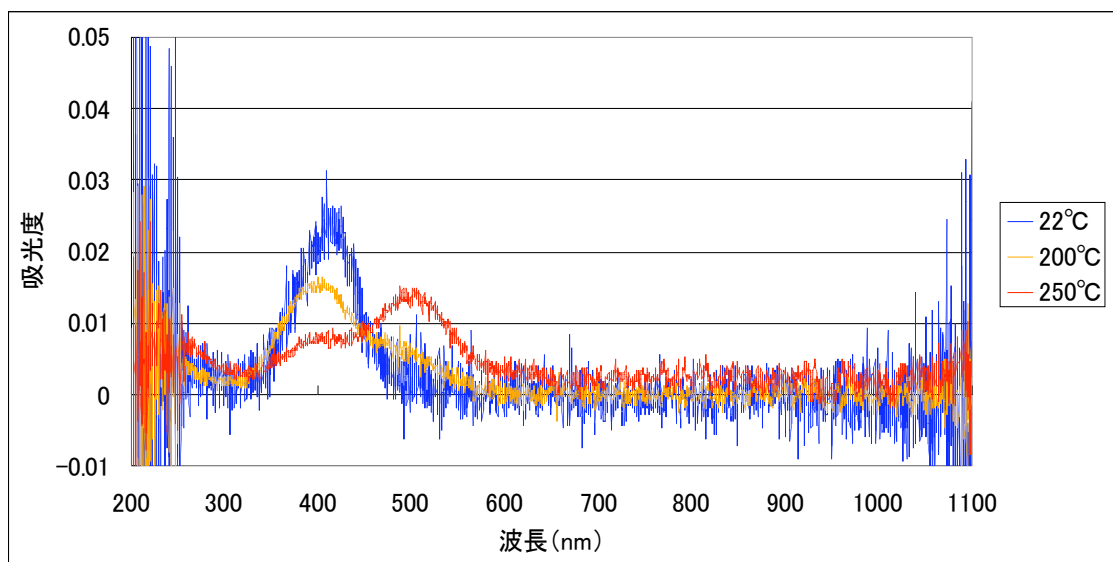


Fig. 5.5 PAR の吸収スペクトル測定

#### ⑤-4 ゼオライトによるホルムアルデヒドの吸着

Zeolite の会議においては、Drag Delivery System や環境有害物質の除去などゼオライトによる吸着現象を利用している報告があった。そこで本装置の吸着アプリケーションに対する性能を調べるために、環境ホルモンのひとつであるホルムアルデヒドの ZSM5



(Si/Al=25)に対する吸着性能を調べた。

測定はホルムアルデヒドの吸収がある 1898.9nm の波長における吸光度を連続的にモニターした。Fig.5.6 にゼオライトを充てんしたリアクター(カラム)をセットし吸着性能を試験した。ブランクパルスでは再現性の良いピークが観測されたが吸着実験では大きなノイズシグナルが観測された。サンプル充填率を 50% として死容積から計算されるパルス検出時間である 12.5min 毎にブランクと同等のピークが観測された。1 回目のピーク面積はその 2,3 回目のパルスに比較し約半分であり、約  $10\mu\text{l}$  ( $=500\mu\text{l}\times 4\%/2$ ) がゼオライトに吸着したことになる。吸着実験時の大きなノイズは、前処理不十分の為にパルス導入機構動作により気泡が出てきたか、その他の原因があると考えられる。気泡の場合は加圧することにより取り除くことが可能である。

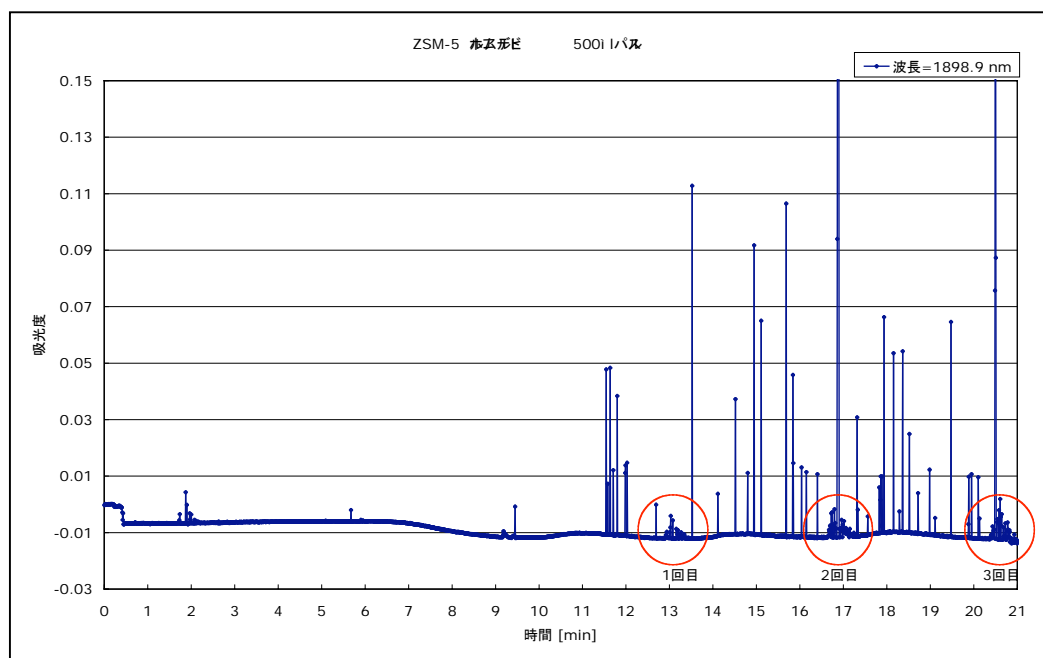


Fig.5.6 ゼオライトへのホルムアルデヒドパルス吸着

## 第7章 全体総括

本研究によって、顔料・染料・ディスプレイ材料・塗装部材などの高機能化学合成において広く用いられている、高温高压溶液反応プロセスを解析するためのプロトタイプ装置を完成した。本目標の固体触媒を充填したリアクターに近赤外検出器を取り付けた新しいツールがほぼ完成した。ただし、今回は、固体触媒を充填したリアクターを用いて反応をその場観測する試験はできなかったが、ほとんどの予想される問題を解決した。特に大阪府立大学で問題とされた検出部の高温下でのドリフトを目標通り抑えることに成功し、本開発のもっとも困難で主要な部分を突破した。

本装置の目標であった、温度400℃、圧力30MPa、単位時間当たり分析数、必要試料量などの目標を達成できた。

今後の事業展開として、本装置は固体触媒をつけなくてもニーズがあり、高温高压液相反応用の分光光度計として展開することができるであろう。その範囲は、ファインケミカル製造工程や開発を格段に効率化する全く新しい研究ツールとしてニーズが期待される。また、これまで、液相用の触媒反応解析装置はほとんど研究が進んでおらず、この分野に対するブレークスルーをもたらすものと期待される。また DDS や溶液中の有害物質除去など吸着を利用したアプリケーション開発も可能であることが判明した。

## 参考文献

1. D. A. Masten, B. R. Foy, D. M. Harradine, R. Dyer, In situ raman spectroscopy of reactions in supercritical water, *J. Phys. Chem.*, 97, 8557–8559, 1993.
2. M. L. Kieke, J. W. Schoppeler, T. B. Brill, Spectroscopy of hydrothermal reactions. 1. The CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system and kinetics of urea decomposition in an FTIR spectroscopy flow reactor cell operable to 725 K and 335 bar, 100, 7455–7462, 1996.
3. G. E. Bennett, K. P. Johnston, UV–visible absorbance spectroscopy of organic probes in supercritical water, 98, 441–447, 1994.
4. 川村邦男, 流通式反応器を用いる水熱反応の速度論的解析–398–573K におけるアデノシン 5'-三リン酸の加水分解反応–, 日本化学会誌, 1998 (5), 255–262. (5 月)
5. 高温高压溶液反応の高速追跡方法及びそれに用いる装置, 出願人: 科学技術振興事業団, 発明者: 川村邦男, 特願平 11–973, 「H, 11, 1, 6」特開 2000–199764 (日本国特許庁 (JP)) 7 月 (2000), 特許: 3378936.
6. K. Kawamura, Monitoring of hydrothermal reactions in 3 ms using fused–silica capillary tubing, *Chem. Lett.*, 1999 (2), 125–126.
7. K. Kawamura, Monitoring hydrothermal reactions on the millisecond time scale using a micro–tube flow reactor and kinetics of ATP hydrolysis for the RNA world hypothesis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73 (8), 1805–1811, 2000.
8. K. Kawamura, In situ UV–VIS detection of hydrothermal reactions using fused–silica capillary tubing within 0.08 – 3.2 s at high temperatures, *Anal. Sci.*, 18 (5), 715–716, 2002.
9. K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, K. Zimmermann, .R. Noyori A practical method for alcohol oxidation with aqueous hydrogen peroxide under organic solvent– and halide–free conditions, 72 (10), 2287–2306, 1999.