

超臨界水酸化反応を用いた固体酸触媒のその場再生法に関する研究

2021年7月修了 環境システム学専攻 47-196788 CHEN WENJING

指導教員：秋月 信 講師

キーワード：超臨界水酸化、固体酸触媒、触媒再生、有機合成、析出炭素

1. 緒言

水は臨界点 374°C、22.1MPa を超えると、超臨界状態になる。超臨界水は常温常圧の水と比較して比誘電率が極めて小さい¹ため、有機物が溶解し、また拡散性が優れる等の特徴を持つ。このような特徴から超臨界水は固体触媒を利用した有機反応場として注目され、酸化反応、酸・塩基触媒反応等様々な研究がなされている。

超臨界水中の固体触媒の研究においては活性についての報告が多くなされているが、触媒の安定性もまた重要な検討課題である。これまでに、高温高压水中バイオマス変化反応に用いた金属酸化物触媒である Al_2O_3 、 ZrO_2 がシンタリングと炭素析出によって劣化すること²やグリセリン脱水反応において反応進行とともに WO_3/TiO_2 触媒の活性が炭素析出と活性成分溶出により低下すること³が報告されている。その一方で、超臨界水中ゼオライト触媒を用いたドデカン反応には、超臨界水が析出炭素生成の抑制に寄与すること⁴も報告されている。また、超臨界水は酸素の共存下で高速な酸化反応が進行する超臨界水酸化反応の場として知られ、加えて微細構造への拡散性が優れるため、多孔質触媒から析出炭素を分解、除去することにも期待が持たれる。したがって、触媒を反応管から取り出す手間を省き、流通する溶液を入れ替えるだけで超臨界水中の反応で劣化した触媒をその場で再生できる可能性が考えられる。しかし、超臨界水中の触媒のその場再生に関する検討はこれまで報告がされていない。

2. 研究目的・方針

本研究では、超臨界水中の反応で劣化した固体酸触媒を、超臨界水酸化反応を用いてその場で再生するプロセスについて検討することを目的とした。触媒には酸化ニオブを酸化チタンに担持した触媒(以下、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$)、モデル反応にはグリセリンの脱水反応を利用し、反応と再生を繰り返した際の触媒の活性変化に基づいて触媒再生の可能性および再生の条件依存性について検討を行った。

3. 実験方法

反応および再生実験は Fig. 1 に示す固定床流通式反応装置を用いて行った、反応および再生条件は温度 400°C、圧力 30 MPa とした。含浸法にて調製した $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ 触媒(粒径：500~710 μm 、Nb：5wt%)触媒を反応管(SUS316 製)に充填して、グリセリン溶液と蒸留水を高圧ポンプで送液し、所定の反応温度まで昇温後、反応管に流通して反応を行った。反応後の溶液は外部冷却部で急

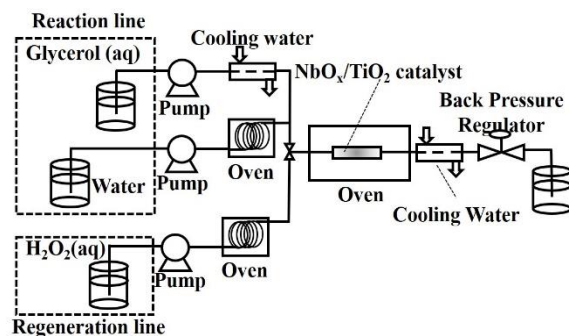


Fig. 1 固定床流通式反応装置

冷し反応を停止させ、背圧弁で減圧した後の液体成分を分析した。所定の時間まで反応後、反応ラインから再生ラインに切り替え、再生を行った。再生の検討では、過酸化水素水溶液 (0.492 mol/L) だけを装置に流した。有機物の定性・定量分析は UV、RI 検出器を備えた HPLC にて行った。また、再生実験中の回収液を全有機炭素 (TOC) 計で分析した。触媒への析出炭素量は反応後または再生後の触媒をマッフル炉にて 600 °C で 30 分焼成することによる重量の減少量から計算した。触媒の結晶構造は XRD にて、触媒中の金属酸化物の組成は EDX にて分析し、またアンモニア昇温脱離分析法 (NH₃-TPD) を用いて、触媒の酸強度および酸量を確認した。

4. 実験結果

4.1. グリセリン反応による触媒の劣化挙動の検討

本研究では、流速を一定に保った条件でグリセリン反応に 3.5 h 使用した固体酸触媒を再生対象とし、検討を行った。再生の検討に先立ち、反応中の触媒の劣化挙動について調べた。グリセリン反応率の時間変化を Fig. 2 に示す。反応初期においてグリセリンの反応率はあまり減少しないが、運転時間 1 h から顕著に減少し、触媒活性の低下挙動が見られた。また主な生成物であるアクロレイン、アセトアルデヒドとヒドロキシアセトンの選択率は変化しなかった。この時回収液は黄色く濁っており、運転時間の増加とともに徐々に透明な薄い黄色になった。この黄色の物質は析出炭素の前駆体であるアクロレインの重合物と考えられる。

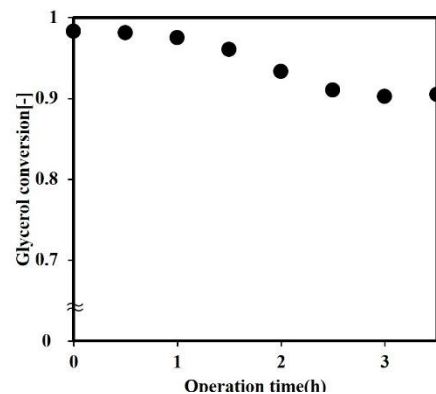


Fig. 2 グリセリン反応率の時間変化

Fig. 3 に反応前後の触媒の外観図を示す。反応後、触媒が黒に変色していることを観察した。マッフル炉で焼成した後の触媒の重量減少率 (L_d) は Table 1 に示す通りとなり炭素析出が起きていることを確認した。また EDX にて反応前後で触媒の活性成分である酸化ニオブの含量が変化しないこと、また XRD にて触媒の結晶構造が変化しないことを確認した。したがって、触媒は反応によって生成した析出炭素に被覆されたことで劣化したと考えられる。



Fig. 3 新品および反応後、再生後触媒の外観図

Table 1 新品および反応後、再生後触媒の重量減少率の結果

Treatment	L_d
Fresh	0.07 wt%
After use	3.85 wt%
After regeneration	0.14 wt %

4.2. 超臨界水酸化反応を用いた触媒再生の検討

再生実験はグリセリン反応後、反応ラインを再生ラインに切り替え、過酸化水素水溶液を触媒に 60 min 流通することで行った。また再生後は反応ラインに戻し、グリセリンの反応を行った。なお、過酸化水素は予熱部において熱分解し、反応管に到着した時には、酸素となっていると考えられる。また、本研究では再生前後の触媒活性を検討するため、運転時間

をグリセリン反応に用いた時間と定義し、再生時間は運転時間に含めていない。

再生前後のグリセリン反応率の時間変化を Fig. 4 に示す。反応により 98.3 % から 90.5 % に減少したグリセリン反応率は、再生直後に 96.2 % となり、触媒の活性が回復した。また、再生後触媒の様子は Fig. 3 の右示す通り、白色であった。マッフル炉にて焼成した後触媒の重量減少率は Table 1 に示すように 0.14 wt% であった。以上の結果より超臨界水酸化反応により、炭素析出で劣化した触媒をその場で再生することが可能であることがと示された。

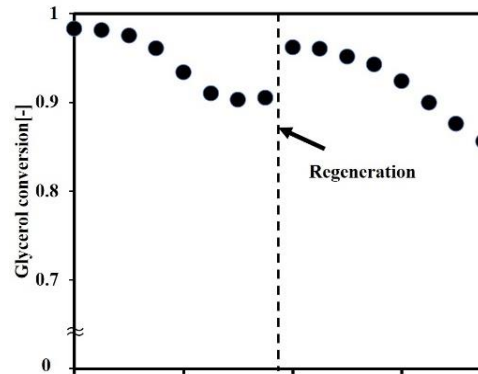


Fig. 4 再生前後グリセリン反応率の時間変化

なお、過酸化水素水溶液を流した後グリ

セリン反応率の変化挙動は新品で用いた時とは異なったため、再生プロセスが触媒に与える影響を考察した。新品の触媒に 30 min 過酸化水素水溶液を流した後、反応ラインに切り替えてグリセリン反応を行った。この時のグリセリン反応率は、新品の触媒をそのまま用いた時と同じ変化挙動を示し、再生プロセス自身は触媒活性に影響しないことが示された。

4.3. 触媒再生条件依存性の検討

4.3.1. 再生実験の時間依存性についての検討

再生時間を 15 min、30 min、60 min に設定し、実験を行った。再生前後のグリセリン反応率の時間変化を Fig. 5 に示す。再生時間 30 min と 60 min の場合、再生後の初期反応率は同様に高く、また再生後反応のグリセリン反応率の変化挙動は一致した。一方、再生時間 15 min の場合は、再生後グリセリンの初期反応率は一定程度戻ったが、30 min と 60 min で再生した場合より低く、また再生後のグリセリン反応率は直線的に減少することが観察された。再生中 10 min ごとにサンプリングした回収液の TOC 測定結果を Table 2 に示す。各再生条件の最後の時点での回収液中の TOC は、再生時間 30 min と 60 min の場合が 0 ppm であり、再生時間 15 min の場合が 11.42 ppm であった。また、30 min で再生した触媒は白色、15 min で再生した触媒は灰色であった。各再生条件にお

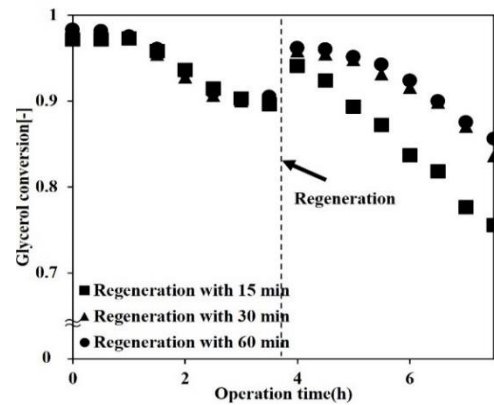


Fig. 5 各再生時間における再生前後グリセリン反応率の時間変化

Table 2 各再生時間における回収液中の TOC 測定結果

	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	...	55-60
15 min	205	67.24	11.42	-	-	-	...	-
30 min	240.8	104.4	25.68	2.112	1.842	0	...	-
60 min	229.1	108.8	27.59	4.501	0	0	...	0

Table 3 各再生時間条件において触媒重量減少率の結果

Treatment	L_C
Regeneration with 15 min	0.46 wt%
Regeneration with 30 min	0.14 wt%
Regeneration with 60 min	0.14 wt%

いて触媒の重量減少率を Table 3 に示す。15 min で再生した後の触媒には、再生時間 30 min と 60 min の場合より多くの炭素が残存していることがわかった。これらの結果より、今回の濃度、流速条件では 30 min 以上の過酸化水素水溶液の流通が触媒からの析出炭素除去に必要であることが示された。

4.3.2. 再生実験の酸素供給量依存性についての検討

析出炭素の成分を炭素と仮定し、再生は炭素を完全酸化により除去するプロセスと考えると、析出炭素除去には 0.00233 mol の過酸化水素が必要と計算される。上記の 15 min の再生実験では、0.0199 mol の過酸化水素を供給しており、炭素を除去するには十分の量と考えられるが、実際には再生が不十分であることを確認した。そのため、再生実験の酸素供給量依存性についての検討を行った。15 min 再生実験における過酸化水素の流速を 2 倍(5.4 mL/min)に変更し、再生時間内に 30 min の再生実験と同じ酸素量を供給することで実験を行った。結果を Fig. 6 に示す。再生後のグリセリンの初期反応率および変化挙動は、変更前の流速(2.7 mL/min)で 30 min で再生した実験の結果と一致した。この結果により、再生の効果には再生時間より酸素提供量が寄与していると考えられる。

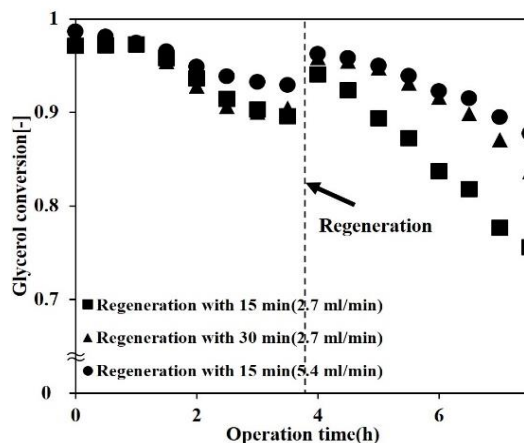


Fig. 6 各再生条件における再生前後のグリセリン反応率の時間変化

5. 結言

本研究では超臨界水中の固体酸触媒を用いた有機反応において、劣化した触媒のその場再生法および再生の条件依存性について詳細に検討した。析出炭素により劣化した NbO_x/TiO₂ 触媒を、送液ラインを変えることだけで、その場再生することが可能であることを示した。また、再生プロセスにおいて、過酸化水素水溶液の流速が同じ場合には、長い再生時間が析出炭素の除去に有効であった。一方、過酸化水素水溶液の流速を増加することにより、再生時間を短縮することが可能であることが明らかになった。

これらの結果より、高温高压水中の反応は有機反応場として有用である一方、その場で用いた固体酸触媒を再生することにも重要な役割を果たし得ることが示され、環境調和型溶媒である高温高压水の応用により一層の知見が得られたと考えられる。今後、再生プロセスの温度・圧力の条件依存性に関する検討を通じた再生の高効率化や、他の固体触媒を用いた高温高压水中反応系への応用に期待が持たれる。

<参考文献>

- [1] Weingärtner, H., Franck, E. U., Weingärtner, H. & Franck, E. U. *Angew. Chem. Int. Ed* **44**, 2672–2692 (2005).
 [2] Xiong, H., Pham, H. N. & Datye, A. K. *Green Chemistry* **16**, 4627–4643 (2014). [3] Akizuki, M., Sano, K. & Oshima, Y. *Journal of Supercritical Fluids* **113**, 158–165 (2016). [4] Guerra, P. et al. *Applied Catalysis A: General* **590**, 117330 (2020).