

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

令和3年度

修士論文

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8月19日提出

指導教員 秋月 信 講師

47-196788 CHEN WENJING

第1章 緒言 .....	1
1.1 高温高压水の特徴 .....	1
1.2 高温高压水中の有機反応 .....	2
1.3 固体触媒 .....	3
1.3.1 固体触媒の劣化 .....	3
1.3.2 固体触媒の既往の再生法 .....	5
1.4 高温高压水中の固体触媒利用 .....	6
1.4.1 高温高压水中固体触媒の利用 .....	6
1.4.2 高温高压水中固体触媒の劣化挙動 .....	8
1.5 超臨界流体を利用した固体触媒の再生 .....	9
1.6 本研究の目的 .....	9
第2章 実験方法 .....	14
2.1 反応系の紹介 .....	14
2.2 試薬 .....	14
2.3 触媒調製法 .....	15
2.4 実験操作 .....	16

2.5 分析方法 .....	18
2.5.1 回収液分析 .....	18
2.5.2 触媒分析 .....	20
2.6 用語の定義 .....	22
2.7 触媒のキャラクタリゼーション .....	24
第3章 超臨界水中固体触媒の劣化挙動 .....	31
3.1 触媒活性変化 .....	31
3.2 析出炭素堆積挙動の分析 .....	33
3.3 触媒の安定性分析 .....	34
第4章 固体触媒再生の検討 .....	41
4.1 再生により触媒の活性変化 .....	41
4.1.1 グリセリン反応率および生成物選択率の検討 .....	42
4.1.2 析出炭素除去に関する検討 .....	43
4.2 連続的な再生実験 .....	44
4.3 再生プロセスが触媒活性に与える影響の検討 .....	45
4.3.1 超臨界過酸化水素処理が触媒活性に与える影響の検討 .....	45

4.3.2 触媒安定性に関する検討 .....	46
第 5 章 触媒再生の条件依存性の検討 .....	56
5.1 時間依存性に関する検討 .....	56
5.2 供給酸素量依存性に関する検討 .....	58
第 6 章 結言 .....	63
文献 .....	65
謝辞 .....	73

# 第1章 緒言

## 1.1 高温高压水の特徴

物質の状態は圧力および温度により、固体・液体・気体に変化する。したがって、物質の物性はその三つの状態に応じて、制御することができる。例えば、常温常圧で液体である水の場合では、常圧の状態、水の温度が 100 °C を超えるとより密度が小さい水蒸気に変化し、気体になる。一方、温度を 0 °C 以下に下げると、より密度が大きい固体に変化する。水の状態図を **Fig. 1.1** に示す。水の温度が 100 °C 以上になった場合、気体から液体に変化するには常圧より高い圧力が必要である。水が液体と気体が共存（沸点）の状態を保つためには、温度上昇するとともに圧力も上昇させる必要があり、温度が 374 °C、圧力が 22.1 MPa になった時液体と気体が同じ密度を示すことになる。この点は水の臨界点であり、臨界温度（ $T_c$ ）・圧力条件（ $P_c$ ）以上の水は超臨界水と呼ぶ。一方、200 °C~ 350 °C の臨界点以下の水は亜臨界水と呼ぶ。超臨界水と亜臨界水を同時に述べる時は、高温高压水という言葉を使用する。

水の各状態における物性値を **Table 1.1** に示す。超臨界水の密度、粘度、拡散係数と熱伝導率はいずれも気体と液体の中間値である。25 MPa における、水の密度や誘電率、イオン積の温度依存性を **Fig1.2**、**1.3** に示す。密度は温度の増加とともに減少し、臨界温度を超えると急激に減少する。比誘電率は溶媒の極性に関する物性値であるが、水の比誘電率も温度の増加にともなって減少し、臨界点以上では 10 以下と小さい値になる。すなわち、超臨界水は液体並の高い密度を持つだけでなく、多くの有機物と同様に極性が小さいため、常温の水とは異なり、有機物を溶解できる溶媒である。イオン積とは、水が解離して生成する水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度の積のことであり、 $K_w = [H^+][OH^-]$  で表される。水のイオン積は温度とともに増加して、300 °C 付近で極大となった後、臨界温度を超えると急激に減少する。したがって、温度により水の

イオン積を制御することには、水の酸性またはアルカリ性に大きな影響を与える。

以上で記述したように、水の密度や比誘電率、イオン積は温度と圧力により大きく変えることができる。高温高压水はこれらの特徴[1]を利用し、水の物性を制御でき、化学反応の反応場として利用することに期待が持っている。

## 1.2 高温高压水中の有機反応

1.1 節で述べたように、高温高压水は比較的高い密度と低い比誘電率をもつため、有機物を溶かし、有機反応場として利用可能である。また、亜臨界水は高いイオン積を示すため、溶媒として働く一方、酸・塩基触媒効果も有する。このような性質により、高温高压水を有機反応場として利用することに関して多くの研究例が報告されている。

Krammer らは[2]、酸、塩基触媒を使用せずに、高温高压水中でエステルの加水分解が進行し、予想される酸とアルコールが選択的に得られることを述べている。

今野らは[3]、超臨界水の中の 1-ヘキセンの反応において、その転化率および水和反応の生成物である 2-, 3-ヘキセンの収率が水密度の増加とともに上昇することを報告している。

Xu らは[4]、亜臨界水中で tert-ブチルアルコールのイソブチレンへの変換が迅速に進行し、または選択性が高いことを報告した。酸や塩基を加えなくても反応は起こるが、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{NaOH}$  を加えると反応がより一層促進される。また、酸が添加されていない場合には、水の解離により形成されたヒドロニウムイオンが触媒作用に寄与していることを報告している。

Sato らは[5]、超臨界水中触媒なしの条件でフェノールがプロパン-2-オールでアルキル化されることを報告した。得られたアルキルフェノールは主にオルト置換化合物であり、2-イソプロピルフェノールの最大収率は 58.8%であった。また、オルトアルキルフェノールの収率の合計は 71.7%であった。さらに、水の密度がアルキル化反応に寄与していることを明らかにした。超臨界水は、無触媒の場合でも生成物に対する高い選択性を示し、反応場としてアルキル反応に寄与していることを報告している。

Watanabe らは[6]、高温高压水中のグリセリンの脱水反応において、温度や圧力、グ

グリセリン濃度、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度の影響を明らかにした。高いグリセリン濃度、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度および圧力がアクロレイン収率の上昇に有効と報告した。また、酸触媒を添加した超臨界条件でのグリセリン反応率は90%であり、アクロレイン選択率が80%程度であることを示した。アクロレイン分解の速度定数は、酸触媒がない場合のアクロレイン生成の速度定数よりも常に高かったが、超臨界状態で酸を添加することによってアクロレイン生成の速度定数が分解の速度定数より高くなることを明らかにしている。

以上で挙げた例の以外に、高温高圧水を溶媒としたクライゼン-シュミット縮合[7]、アルドール縮合[8]、ヘックカップリング反応[9]など様々な反応に関する研究例が報告されている。

## 1.3 固体触媒

触媒とは、化学反応の速度を速める一方、反応前後で自身に変化しない物質である。触媒は相により、大きく均一系触媒と不均一系触媒に分類される。不均一系触媒は、触媒は固体、反応物・生成物が液体また気体であって、触媒と反応物との接触により反応を促進する物質と定義される。不均一系触媒は固体触媒とも呼ばれ、貴金属や金属酸化物はその代表である。また、単位体積あたりに高い活性点を得るため、触媒作用を持つ活性成分を別の担体表面に載せたの担持触媒は、多くのプロセスに用いられている。固体触媒は装置腐蝕や触媒回収などにおいて有利になる点が多いことから、近年数多くの有機合成プロセスで用いられている[10]。固体触媒が持つ重要な性質として酸・塩基性質があり、固体触媒表面には電子を受容または供与する Lewis 酸・塩基点、 $\text{H}^+$ または  $\text{OH}^-$ を放出する Brønsted 酸・塩基点が存在する。

### 1.3.1 固体触媒の劣化

活性、目的生成物の選択性、寿命は触媒性能を評価する指標である。触媒は反応前後で自身に変化しない物質と定義されているが、実際には反応に伴い様々な要因で活性

低下していく。固体触媒劣化の原因を大まかに分類すると、炭素析出、シンタリング、被毒の三つとなる。

被毒とは、触媒の活性点に反応物や生成物、不純物が吸着し、活性を失うことである。たとえば、酸素は、銀触媒上でのエチレンのエチレンオキシドへの部分酸化の生成物であり、ニッケル上でのエチレンの水素化の触媒毒である可能性が示されている。吸着部位の物理的遮断に加えて、吸着された毒物は表面の電子的または幾何学的構造の変化を引き起こす可能性があることが報告されている[11,12]。

シンタリングとは、結晶成長による表面積の減少や担体・活性成分の崩壊によって触媒の表面積が減少することである。触媒の焼結は、一般に高い反応温度（500 °C以上）で行われ、また水蒸気の存在によって加速されます。Baker らは[13]触媒活性に対する焼結の影響を報告しており、構造敏感または鈍感な触媒に対して、金属結晶子サイズの変化が触媒の単位表面積あたりの活性への影響を明らかにしている。

炭素析出とは流体相から触媒表面への化学種の物理的な堆積であり、触媒表面の活性点の被覆または細孔の閉塞によって活性を失うことである。炭素析出の進行とともに、触媒の崩壊と反応装置の詰まりを起こす。現象としては多孔質触媒への炭素とコークスの物理的堆積が存在するが、様々な種類の炭素または凝縮炭化水素により化学的な吸着も含まれる。炭素またはコークスの形成プロセスにより、析炭素が触媒毒として作用する可能性も考えられる。炭素は通常、CO 不均化の生成物であるが、コークスは触媒表面での炭化水素の分解または凝縮によって生成され、重合した重質炭化水素で構成される[14-19]。析出炭素が多孔質触媒に付着した概念図を **Fig 1.4** に示す。析出炭素が単分子層として強く化学的な吸着または多層の物理的な吸着するにより活性点を覆うと、いずれの場合でも反応物が触媒表面に接触することが出来ない。また、触媒が析出炭素により完全に被覆された場合、触媒が完全に活性を失う。析出炭素が触媒細孔内部に堆積した場合、反応物と細孔内部中の活性点との接触を阻害する。極端な場合

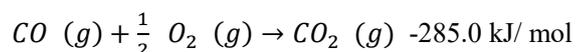
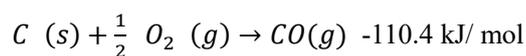
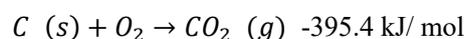
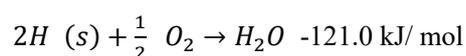
では、体積炭素による担体の崩壊が発生し、最終的に触媒顆粒が破壊される[19]。たとえば、気相中メタン改質 (SMR) に用いられたアルミナに担持されたニッケル触媒には、析出炭素が細孔内部に拡散したことによる活性低下が起き、特に反応温度が高く、蒸気とメタンの比率が低い場合、ニッケルが担体から脱落し、触媒が失活することが報告されている[20]。

### 1.3.2 固体触媒の既往の再生法

触媒に劣化が発生した場合、交換または触媒を再生させる必要が生じる。連続的で高効率な化学プロセスが求められるため、触媒の再生は重要な課題となっている。本研究は、主に析出炭素を除去による再生法を検討するため、以下では析出炭素の除去に関する既往の再生法を記述する。

析出炭素で劣化した触媒を再生するには、空気、オゾン、窒素酸化物などによる酸化、二酸化炭素と水蒸気によるガス化、および水素による水素化などの方法がある。

最も頻繁に使用される方法は酸化であり、析出炭素が以下の式による酸化される[21,22]。



流動接触分解 (FCC)とは、固体触媒を用いて重質油をより価値が高いディーゼルやガソリンなどの輸送用燃料を転換するプロセスであり、石油精製で重要な技術である。

FCC プロセスにおいては、大量の原料が炭素に転化し、触媒が被毒および炭素付着により劣化[23,24]するため、このことは重大な課題となっている。プロセス中触媒の活性を保つため、触媒を反応器と炭素を燃やす再生反応器に循環させる方法が一般的である。しかし、再生プロセス中では過剰の熱が生成することにより、触媒の劣化または反応器の破壊が発生する[25]。他、再生プロセスにおいて大量な CO、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> が生成する[26,27]ため、環境汚染問題を引き起こしてきた。また、メタノールからオレフィン系炭化水素を合成するプロセス(MTO)では、メタノール変換とコークス酸化の両方の発熱により、生じた過剰な熱を除去するために複雑な工程が必要であり、再生プロセスの生成物としての水が、高温ではほとんどの触媒が熱的および熱水的に不安定なため、触媒の脱アルミニウムを引き起こすことが報告されている[21]。とくに熱伝導能力が弱い固定床反応器においては、触媒部の温度が急激に上昇し、温度制御ができなくなることが起きやすいことが報告されている[28]。

## 1.4 高温高圧水中の固体触媒利用

1.2 節で述べたように、超臨界水は酸・塩基触媒効果を持つ。一方で、反応の速度や選択性については、水自身の触媒効果だけでは不十分の場合も多く、ほかの溶媒と同様に、触媒の利用が反応制御において大きな役割を果たす。高温高圧水中極めて薄い H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 触媒でも、反応の速度や選択性に大きく影響を与えることが報告されている[29]。しかし、反応後の均一系触媒の中和や分離には環境負荷の大きい後処理工程が必要であり、また高温高圧水反応場特有の問題として、装置腐蝕の問題が存在する。これらのことより、超臨界水中固体触媒の利用へ期待が持たされている。

### 1.4.1 高温高圧水中固体触媒の利用

超臨界水中で  $\text{CeMnO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を用いた埋立地の浸出液の酸化分解についての報告では[30]、 $\text{CeMnO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を超臨界水中で用いた後の触媒の細孔径分布、結晶構造および元素組成は使用前と変化しない。触媒の組成では、チタンが担体として、マンガンが有効成分として、酸化セリウムが助触媒として役割を果たしていることを報告している。

Crittendon と Parsons[31]は、超臨界水中  $\text{PtO}_2$  触媒を用いたシクロヘキサノールの脱水素は芳香環からの脱水素反応およびアルコール基からケトンへの酸化反応、二つの経路により平行に行う。なお、反応器に  $\text{HCl}$  を投入した場合、アルコール基からケトンへの酸化反応は主な反応経路である、また反応器中  $\text{NH}_4\text{OH}$  が存在すると、主要な生成物がシクロヘキサノールではなくシクロヘキサノールであることを報告した。超臨界水中の有機反応は、固体触媒の使用および  $\text{pH}$  値を調整することより、官能基の変換や脱水素化の範囲を制御できることが知られている。

Tomita らは[32,33]、亜臨界および超臨界水中で  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いたプロピレンの水和反応において  $\text{H}^+$ 濃度と触媒表面のプロトン酸点の活性との関係を明らかにした。金属酸化物触媒の種類にかかわらず、触媒表面の酸性質が水のイオン積生成物の変化によって強く影響されることを明らかにした。また、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒がプロピレンの水和を促進し、生成物として 2-プロパノールを形成し、同じ酸触媒である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも強い活性を示した。プロピレンの転化率は、圧力の増加とともに増加し水の臨界温度に近い反応温度で、極大になることを報告している。

Akizuki らは[34]、 $400^\circ\text{C}$ でのグリセロールの脱水反応速度と選択性に対する水密度の影響の検討により、超臨界水中での  $\text{TiO}_2$  および  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒の酸性質を解明した。 $\text{TiO}_2$  の酸点の性質は水の密度の変化によって影響を受けた。反応には低水密度では Lewis 酸点が寄与し、水密度の増加とともに反応に Brønsted 酸点が寄与する傾向が示された。一方、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒の酸点性質は Brønsted 酸で構成されており、水の密度の変化

により影響を受けないことを報告している。

#### 1.4.2 高温高圧水中固体触媒の劣化挙動

CaO は高温高圧水中で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に変換され、水酸化物は固体塩基として反応に寄与する。CaO は 200 °C 1 h 反応に用いられる際に、水のみを用いた場合 Ca の溶出率が 5.0 % であり、アルギン酸塩から乳酸に変換の反応に用いた場合溶出率が 8.6% である。有機酸が Ca の溶出に寄与していることが報告されている[35]。

ゼオライト触媒は、低温中の反応で触媒の酸性質を維持できるが、高温で繰り返し使用する場合、不可逆的な劣化が発生する。Si/Al 比が 25 である  $\beta$ -ゼオライトは、345 °C 30 分間の Monomer casting nylon 反応において、4 回目の再生まで活性を維持できたが、表面積と細孔容積が減少したことが報告している[36]。

Xiong[37]らは、水熱条件においてバイオマス変化反応に用いられた金属酸化物触媒である  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  がシンタリングと炭素析出によって劣化することを報告した。

Akizuki[38]らは、 $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$  触媒または  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を介したグリセリン脱水反応を行う際、触媒の安定性について検討し、触媒は炭素析出および活性成分溶出により劣化すること、一方  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒が比較安定であるが、析出炭素により劣化が発生することを述べている。

近年、高温高圧水の特徴または触媒の性質により、劣化の発生を抑制できる例も報告されている。高圧水中  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を用いたグリセリン反応においては、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒の Brönsted 酸点強度が比較的弱いため、反応中に析出炭素の前駆体であるアクロレイン重合物が超臨界水中に溶解込み、炭素堆積を抑制することが報告している[38]。Guerra[39]らは、400 °Cでの ZSM-5 ゼオライト触媒を用いたドデカン反応において、水の有無によるゼオライト触媒の炭素析出挙動の違いを検討し、析出炭素の生成量が、超臨界水存在する場合、存在しない場合より 1 桁減少し、生成したコークスが超臨界水な

しの場合と異なり、主に酸化されやすい脂肪族および単環芳香族化合物であることを報告している。また、超臨界水中 ZSM-5 ゼオライト触媒の Brønsted 酸点密度が 90%以上減少し、細孔構造が変化し、触媒表面性質が変化したことが示された。これらの変化は、コークスの形成を減らすことに寄与していることが報告されている[40,41]。

## 1.5 超臨界流体を利用した固体触媒の再生

これまで、超臨界流体を用いた固体触媒の再生に関する検討では、主に超臨界および亜臨界イソブタンを用いた研究例が報告されている。Petkovic と Thompson らは[42-44]、超臨界および亜臨界イソブタンを利用し、アルキル反応に用いた、析出炭素で劣化したゼオライト触媒の再生についての検討を行った。USY ゼオライト触媒の再生の検討において、触媒の再生を回復するには、亜臨界または超臨界条件が必要となっており、また再生効率が溶質の溶解度や拡散率、表面脱着、水素化物の移動速度、およびコークスの成長に影響を受けている。なお、再生後、飽和および不飽和炭素化合物が除去できたが、多環式化合物はあまり除去できていない。表面細孔が大きいゼオライト触媒 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 12$ ) の場合、60 min の再生処理後、多くのコークスが除去できるものの触媒に炭化水素が検出されたことが示されている。

## 1.6 本研究の目的

上記で述べたように、高温高压水の特徴より、有機反応の反応場として、既にたくさん研究例が報告されている。超臨界水中の反応を促進または制御するため、超臨界水中の固体触媒の利用へ期待が持たれる。高温高压水中の反応においては、金属酸化物触媒について析出炭素、活性成分溶出、シンタリングなどの原因による劣化が発生することが報告されている。一方、超臨界水が析出炭素の生成を抑制できることが報告されて

おり、超臨界水が高拡散性を持つため、触媒表面細孔内部に拡散でき、析出炭素を酸化反応により除去することが可能と考えられる。これらのことより、超臨界水は析出炭素の生成を抑制および除去する二つの利点を有する技術として期待が持たれる。超臨界および亜臨界イソブタンを用いて析出炭素を除去によるゼオライトを再生する報告例があるが、再生後炭素化合物が完全に除去できないことが報告されている。また、超臨界水を用いて触媒の再生に関する報告はまだないが、超臨界水反応中の再生法は従来法と異なり、触媒を反応器から出す手間をかけず、また超臨界水酸化は  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  などの有害ガスを生成しない。したがって、超臨界水酸化反応によって固体酸触媒のその場再生を行う手法について検討する必要がある。

本研究では、超臨界水中の有機反応で劣化した固体酸触媒に着目し、超臨界水酸化反応を用いた触媒のその場再生法の検討および再生の条件依存性の検討を目的とした。本研究では、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を取り上げた。 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒は 1.4.2 項で示したように、高温高压水中の反応によく用いられる触媒であり、比較的高い安定性が示されているが、析出炭素により触媒活性が低下する。

検討は、超臨界水中グリセリンの脱水反応をモデル反応として、新品または再生後の触媒を用いた際の、グリセリンの反応率および各生成物の選択性に関して議論することを通じ、触媒の活性変化を明らかにすることで行った。

また、新品や使用後、再生後触媒の表面分析、結晶構造、酸性質および金属酸化物の組成を分析することにより、反応中および再生プロセス中の触媒の安定性について議論を行った。

Table 1.1 水の各状態におけるの物性値

Condition	Gas	Supercritical	Liquid
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	0.6~2	200~900	600~1600
Viscosity [10 <sup>5</sup> kg/m/s]	1~3	1~9	20~300
Diffusion coefficient [10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> /s]	1000~4000	1~40	0.02~0.2
Thermal conductivity[mW/m/K]	4~30	20~150	80~250

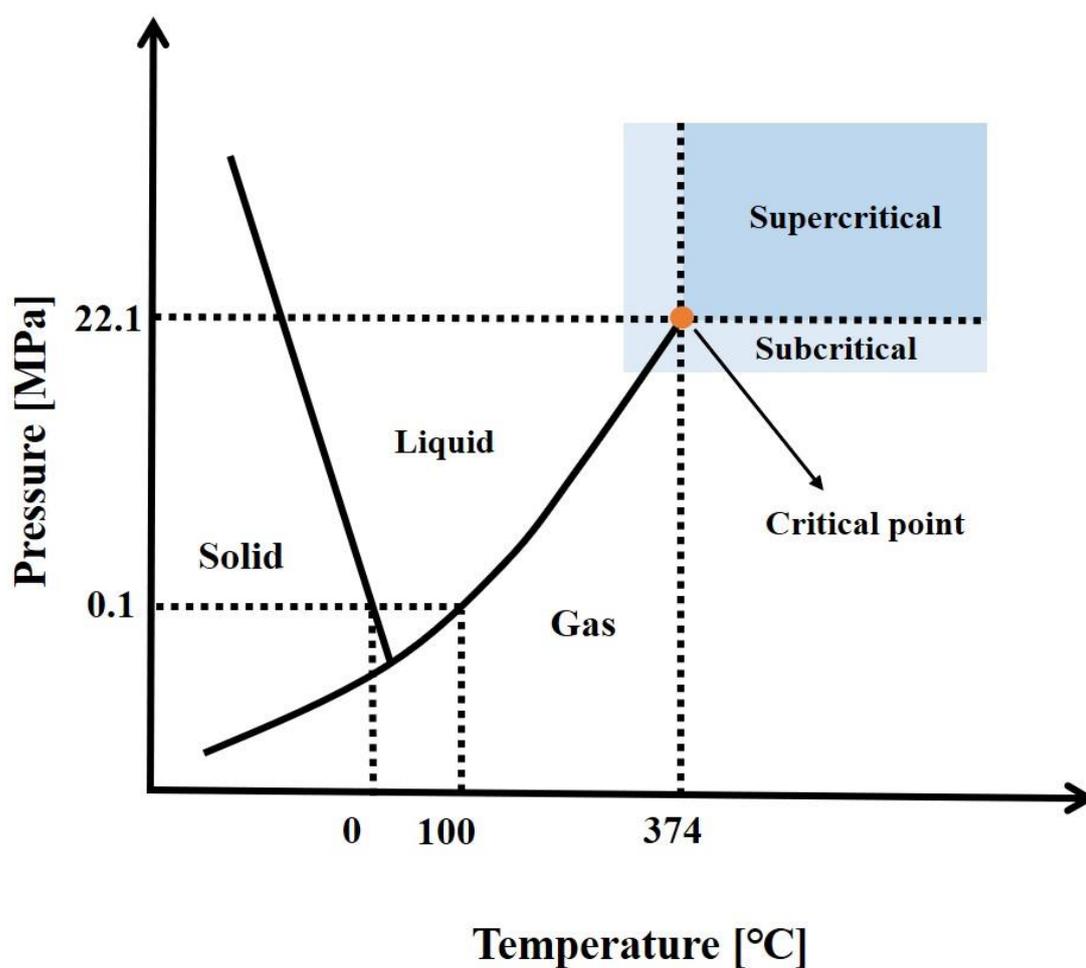


Fig 1.1 温度と圧力に応じた水の相変化

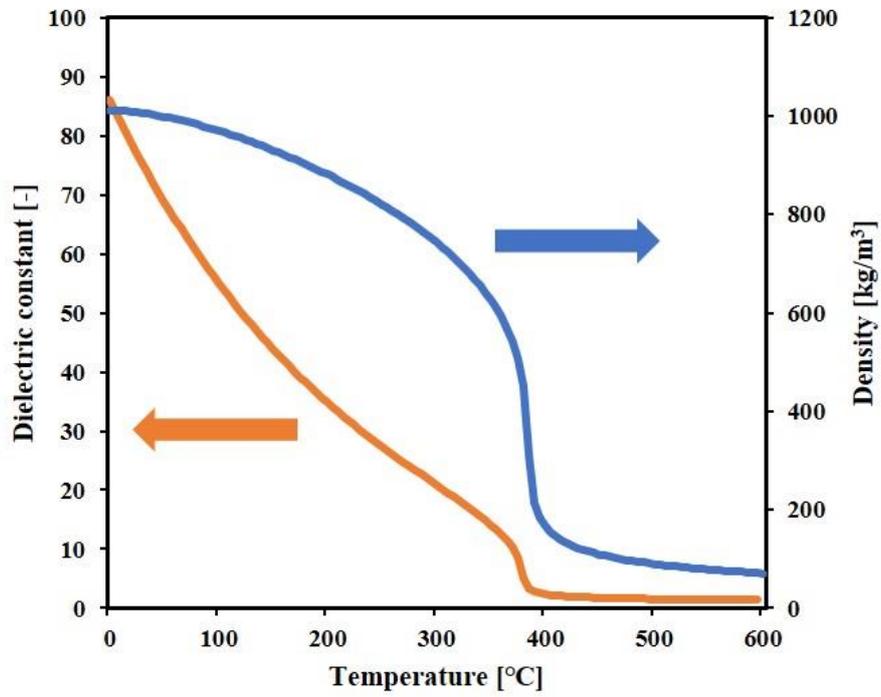


Fig 1.2 25 MPa における水の圧力と誘電率の温度依存性

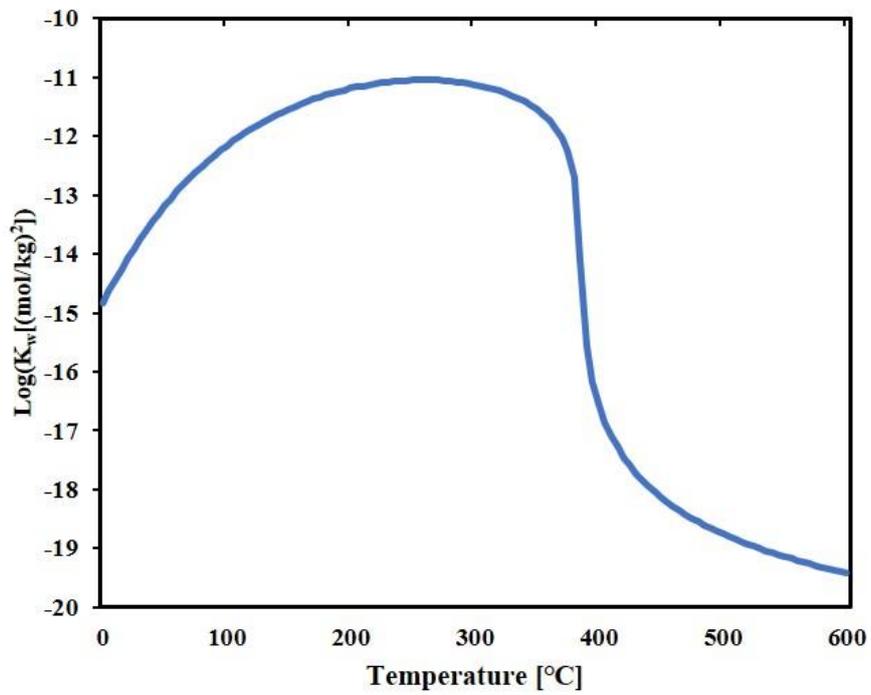


Fig 1.3 25 MPa における水のイオン積の温度依存性

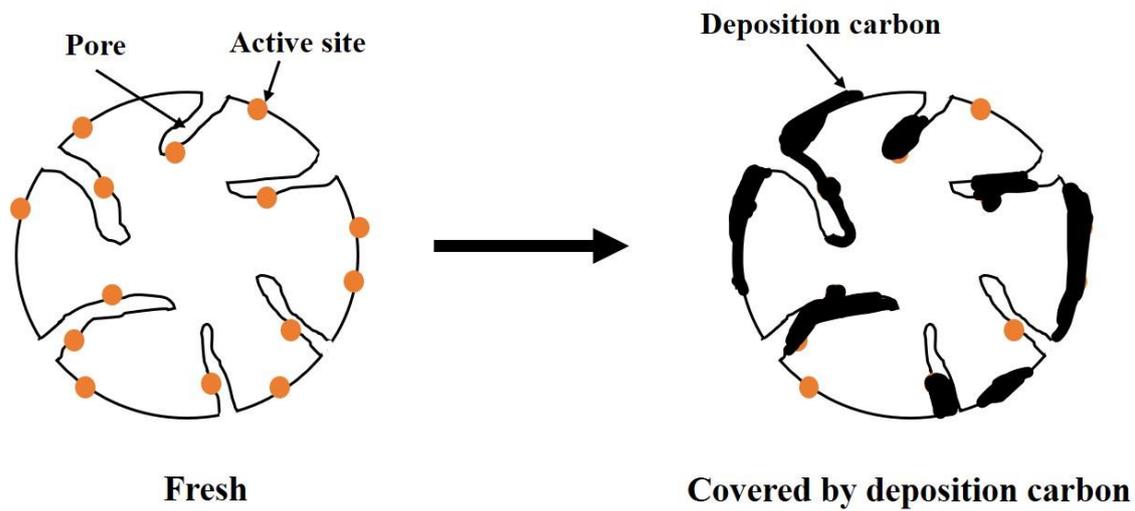


Fig 1.4 析出炭素により被覆された多孔質触媒の概念図

## 第2章 実験方法

本章では、実験に使用した試薬、反応装置、触媒調製法と分析手法及び用語の定義について記述する。

### 2.1 反応系の紹介

本研究では、超臨界水酸化反応を利用し、有機反応により生成した析出炭素を触媒表面から除去し、触媒を再生する方法の検討を行う。有機反応物や生成物の分解重合が炭素析出の原因と考えられるため、グリセリンの脱水反応からアクロレインを生成する反応系を選択した。アクロレインはアルデヒド基を持つため、その水溶液からラジカル機構により高重合度のポリアクロレインが得られる[45]。アクロレインの重合・分解する際に生成した炭素が固体触媒の表面を覆って、触媒の劣化に至る。なお、超臨界水中固体触媒を用いたグリセリンの脱水反応において、固体酸触媒は炭素析出により劣化したことが報告されている[38]。

### 2.2 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

反応に使用した蒸留水は蒸留水装置アクエリアス(RFD240NC、RFD240HA)にて精製した。

反応基質および標準物質に用いた試薬を以下に示す。

グリセリン：	富士フィルム和光純薬純薬製、純度 > 99.5 %
アクロレイン：	富士フィルム和光純薬製、純度 > 99.5 % (水溶液)
アセトアルデヒド：	Sigma- aldrich、純度 > 99.5 %
ヒドロキシアセトン：	富士フィルム和光純薬製、純度 > 90.0 %

過酸化水素水： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 30-35.5 % (水溶液)

触媒の調製に用いた試薬を以下に示す。

二酸化チタン (anatase 型)： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 99 %

ニオブ(V)酸シュウ酸アンモニウム 水和物： Sigma- aldrich、純度 > 99.9 %

カルボキシメチルセルロースアンモニウム： 富士フィルム和光純薬製

HPLC 分析に用いた試薬を以下に示す。

過塩素酸： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 60-62 %

TOC 分析に用いた試薬を以下に示す。

フタル酸水素カリウム： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 99.8 %

炭酸水素ナトリウム： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 99.5 %

炭酸ナトリウム： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 99 %

リン酸： 富士フィルム和光純薬製、純度 > 85 %

FTIR 測定に用いた試薬を以下に示す。

臭化カリウム： 富士フィルム和光純薬製、IR 測定用

## 2.3 触媒調製法

反応に使用した  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  は含浸法を用いて調製した。調製後の触媒はデシケーターに保管された。

含浸法[46]とは、触媒活性成分の溶液を担体の細孔に含浸させ、溶媒を蒸発や高温により除去し、活性成分だけ担体に固定する方法であり。担持触媒の調製法の一つである。

装置：

パン型造粒機：	PZ-01R	アズワン製
ロータリーエバポレーター：	RE400	ヤマト科学製
ウォーターバス：	EW-100	アズワン株式会社製
真空ポンプ：	MDA-006	アルバック機工製

本研究で使用した調製手順について記述する。

- ① 酸化チタン粉末と酸化チタン重量の 2%のカルボキシメチルセルロースアンモニウムをメノウ乳鉢で混ぜる。
- ② 混ぜた粉末を造粒器のパン部に乗せる、蒸留水をかける。
- ③ 造粒器を起動する、20 rpm の速度により雪だるま方式で 1 h 回し、酸化チタン粉末を顆粒にする。
- ④ 形が固定した顆粒をマッフル炉で 800°C、6 h 焼成する。昇温速度は 5 °C/min である。焼成の段階で、カルボキシメチルセルロースアンモニウムは高温により除去される。
- ⑤ 焼成後の顆粒酸化チタン固体をふるいで 500  $\mu\text{m}$  ~710  $\mu\text{m}$  に分級する。
- ⑥ 所定量のニオブ(V)酸シュウ酸アンモニウム水溶液をナスフラスコに入れ、ロータリーエバポレーターに装着し、80°Cで溶液が透明になるまで回転攪拌する。
- ⑦ 500  $\mu\text{m}$  ~710  $\mu\text{m}$  の酸化チタン顆粒を加え、真空ポンプでロータリーエバポレーター内を 0.01 MPa に減圧し、ナスフラスコ内溶液が微沸騰の状態の水を蒸発させる。
- ⑧ ナスフラスコのまま常圧乾燥器に入れ、100°Cで 2h 乾燥させる。
- ⑨ 乾燥後の顆粒をマッフル炉にて 800°C、6 h 焼成する。担持量 5wt%の NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> を得る。

## 2.4 実験操作

本研究では、固定床流通式反応装置を用いて実験を行った。装置は送液部、予熱部、混合部、反応部、冷却部、圧力制御部により構成される。その概略図を **Fig 2.1** に示す。グリセリン反応の実験は赤線のラインを用い、グリセリン水溶液と蒸留水を高圧ポンプにより反応部まで送液、触媒と接触によって反応を行った。再生実験は青線のラインを用い、過酸化水素水溶液を反応管に流通させることによって行った。

各部分の仕様は以下に示す。

送液部： 高圧ポンプ PU - 2080 Plus 日本分光  
予熱部： ヒーター SH - OMT 日本分光  
          ヒーター AMF - CB アサヒ理化製作所  
反応部： 恒温槽 GC-4000 ジーエルサイエンス  
圧力制御部： 背圧弁 SCF-Bpg 日本分光

実験手順を以下に記述する。

- ① 触媒充填管に定量の触媒を詰め、触媒管は 10 cm の SUS316 製（内径 1/4 inch、肉厚 1.24mm）チューブを用いた。反応中、充填した触媒が反応管外に流出するのを防止するため、反応管前後にフィルター（SUS316、口径 1/4 inch、10  $\mu$ m、GL Sciences 製）を設置した。
- ② 蒸留水、反応基質水溶液を用意し、所定場所に設置する。触媒充填管を恒温槽に取り付ける。
- ③ 窒素ガスにて 30 分脱気操作を行う。終了後、窒素で反応ラインに加圧したまま保持する。
- ④ 送液ポンプを用いて、蒸留水および反応基質を各個に送液する。
- ⑤ 反応器出口から液体が出た後、背圧弁により所定圧力まで圧力を上昇させる。
- ⑥ リークチェックを行う。
- ⑦ 冷却水を流す。
- ⑧ 予熱器およびオープンを稼働させる。反応管入口およびオープン内部の温度が所定の温度に至るように調整しながら加熱する。
- ⑨ 温度および圧力が所定値に安定していることを確認する。
- ⑩ サンプルングを開始する。一回目のサンプルを 5 ml 取った後、次のサンプルは 30 分後に行う。

再生プロセスを含む実験の場合、上記の手順⑩の次の手順は以下になる。

- ⑪ 反応段階の最後のサンプルを取った後、蒸留水と反応基質の送液を止める。
- ⑫ 送液ラインを再生ラインに切り替え、送液ポンプにて過酸化水素水溶液を送液する。
- ⑬ 反応管入口およびオープン内部の温度を所定温度に保持するため、予熱器の温度を

調整する。

- ⑭ 反応出口から泡が出たら、再生段階のサンプリングを開始する。5分後二回目のサンプリングを行う。再生段階の回収液は捨てずに全部サンプリングする。

再生後、二回目の反応を行う実験の場合、上記の手順⑭の次の手順は以下になる。

- ⑮ 再生段階の最後のサンプリングを終了後、過酸化水素水溶液の送液ポンプを止める。
- ⑯ 送液ラインを蒸留水・反応基質に切り替え、送液ポンプを用いて蒸留水および反応基質を各個に送液する。
- ⑰ 反応管入口およびオープン内部の温度を所定温度に保持するため、予熱器の温度を調整する。
- ⑱ 温度が所定値に安定したら、サンプリングを開始する。各サンプリングの間隔時間は30分である。

数回再生と反応がある場合は、上記の⑪～⑱を繰り返し作業する。

すべてのサンプルを取った後、以下の操作を行う。

- ⑲ 予熱器およびオープンの温度を0℃に設置する。
- ⑳ 反応装置全体温度が100℃以下になったら、背圧弁の圧力を0 MPaまで下げる。
- ㉑ 全部の装置の電源を切り、冷却水を止め、実験を終了する。

## 2.5 分析方法

反応基質や生成物の定性・定量、再生回収液の分析および使用前・再生後の触媒についての分析に用いた装置や手法について、記述する。

### 2.5.1 回収液分析

反応実験および再生実験の回収液の分析を以下の装置を用いて行った。

- **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**

グリセリン反応においてHPLCを用いて反応物や生成物の定性・定量に分析を行った。試料溶液はインジェクトされると移動相とともに流れ、カラムにより分離された後、各検出器で検出される。紫外可視分光(UV/VIS)検出器では紫外線吸収のある物質を検出する

ことができる。示差屈折率(IR)検出器は、溶離液に対して屈折率が異なる物質すべてに感度を持つため、紫外線吸収のない物質の分析に用いる。濃度のわかっている標準試料の吸光度を求め、吸収物質の濃度と吸光度の関係式を算出ことで、関係式とりサンプル中の物質の吸光度より濃度を計算することが可能である。

#### 装置詳細

型式： LC -10A シリーズ(島津製作所製)

装置構成：送液ポンプ	LC -10ASVP
システムコントローラー	SIL -10ADV
RI 検出器	RID -10A
UV 検出器	SPD-10AVP
カラムオーブン	CTO -10AVP
デガッサ	DGU -12A
オートサンプラー	SIL -10AD
制御プログラム：	CLASS -VP
分析条件	
カラム：	SCR -102H
オーブン温度：	40 °C
UV 波長：	210 nm および 290 nm
移動相：	過塩素酸水溶液(2 mmol/L)
流量：	1 mL/min
サンプル注入量：	20 $\mu$ L

#### • 全有機炭素測定計(TOC)

TOC とは、試料中に存在する有機物の総量を、有機物中に含まれる炭素量で表した値である。回収液は TOC 計の燃焼炉において 680 °Cまで加熱して分解し、二酸化炭素に変換される。検出器により、その二酸化炭素の量を検量線式と比較することで回収液中の全炭素(TC)濃度を求められる。また通気処理により、回収液中の炭酸イオンや炭酸水素イオンなどの無機体炭素を二酸化炭素に変換させ、検出する。そして、検量線式により無機炭素(IC)濃度を求める。全有機炭素濃度は  $TOC = TC - IC$  により計算される。

本研究では、全有機炭素測定計を用いて触媒再生実験における回収液中の TC、IC、

TOC 濃度を分析した。

#### 装置詳細と分析条件

型式：	TOC-5000A(島津製作所製)
オートサンプラー：	ASI -5000A
検出原理：	燃焼-非分散形赤外線ガス分析法
キャリア：	空気(キャリア流量 150 mL/min)
検出条件：	燃焼温度 680 °C
IC 反応液：	20 %H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 水溶液

## 2.5.2触媒分析

使用前・後や再生後の触媒の分析は以下の装置により分析した。

### • X 線回折法(XRD)

触媒の結晶構造の分析に用いた。測定は、すりつぶした触媒を専用のガラス試料台にのせて行った。結晶構造の解析は専用のソフトにて行った。なお、分析は東京大学物性研究所 X 線測定室の装置で行った。

#### 装置詳細と分析条件

型式：	SmartLab (リガク製)
線源：	Cu-K $\alpha$
電圧：	40 kV
電流：	20 mA
測定範囲：	10° ~ 90°
測定速度：	20° /min
分析ソフト：	SmartLab Guidance™ ソフトウェア

### • 蛍光 X 線分光法(EDX)

NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒に含まれる NbO<sub>x</sub> 量の測定に用いた。粉末にした触媒を専用容器の PET フィルム上に乗せた状態で測定を行った。使用触媒の NbO<sub>x</sub> 量は、既定の割合で混合した Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と TiO<sub>2</sub> 粉末を標準物質とし、含まれる Nb と Ti の割合を測定することで求めた。分析は東京大学環境安全研究センター柏支所所有の装置で行った。

#### 装置詳細と分析条件

型式： EDX-700HS(島津製作所製)  
測定雰囲気： 大気  
X 線管： Na-U  
電圧： 50 kV  
電流： 100 μA

### • 昇温脱離分析法(NH<sub>3</sub>-TPD)

NH<sub>3</sub>-TPD は固体触媒表面の性質を測定するため使用した。酸点の量を調べるため、触媒粉末に塩基性ガスの NH<sub>3</sub> を吸着させ、温度を上昇しながら NH<sub>3</sub> の脱離量を測定し、その脱離量から酸点の量を定量する。また、弱い酸点の吸着している NH<sub>3</sub> は低温で脱離し、強い酸点に吸着している NH<sub>3</sub> は高温で脱離する、したがってピークの位置が酸点の強度を表す。5.21 vol%の気体アンモニアをそれぞれ 0.916 ml および 4.099 ml 容量のサンプルループを通して注入し、検出シグナルよりピークエリアを求める。そして、アンモニアの量とピークエリアの関係式を算出することで、サンプル測定中のアンモニアの脱離量を計算することが可能である。

### • SEM

SEM とは、電子ビームを試料表面上で走査して発生した二次電子や反射電子を検出して試料表面の形態を観察する手法である。なお、分析は東京大学物性研究所顕微鏡室電子の装置で行った。

型式： JSM- IT100 (JEOL 製)

加速電圧： 15.0 kV

## • フーリエ変換赤外線分光法(FTIR)

FTIR は赤外線を触媒に透過させ、赤外線吸収スペクトルを利用し化合物を定量・定性する手法である、反応後触媒に付着した炭素の組成や再生後触媒の分析に用いられた。KBr 錠剤法により作られた KBr ディスクを専用ホルダにセットすることで測定を行う。なお、分析は東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻戸野倉研所有の装置で行った。

装置詳細と分析条件

型式： FT/IR-6600 (日本分光製)

測定範囲： 4000~ 1500  $\text{cm}^{-1}$

分解能： 1  $\text{cm}^{-1}$

積算回数： 16 回

## 2.6 用語の定義

本論文で使用した用語の定義を以下に説明する。

### • 反応率 (Conversion)

反応器に供給された一定濃度の反応基質が反応にて消費された量の割合。本研究では溶媒中に水が大量に存在するため、反応前後で溶媒の体積が変化しないと仮定する。反応率は以下の式にて定義した。

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

( $C_0$ : 反応物の初期濃度、 $C$ : 反応後の反応物の濃度)

- **収率 (Yield)**

反応器に投入された反応物のうち目的生成物に転化したものの割合。本研究では溶媒として水が大量存在するため、反応前後溶媒の体積が変化しないと仮定し、収率は以下の式にて求めた。

$$Y = \frac{C_A}{C_0}$$

( $C_A$  : 反応後生成物 A の濃度、 $C_0$  : 反応物の初期濃度)

- **選択率 (Selectivity)**

選択率とは、反応物が反応によって消費された部分のうち、目的生成物 A に転化したものの割合である。以下の式のように定義する。

$$S_A \equiv \frac{C_A}{C_0 - C}$$

( $C_A$  : 反応後生成物 A の濃度、 $C_0$  : 反応物の初期濃度、 $C$  : 反応後の反応物の濃度)

- **触媒重量減少率 ( $L_d$ )**

触媒重量減少率とは、使用後の触媒をマッフル炉にて焼成し、加熱によって減少した重量の割合を示す。本研究では、触媒重量減少率を用いて使用後や再生後触媒の表面に付着した炭素の量の指標となり、以下の式において計算した。

$$L_d = \frac{W - W_0}{W_0}$$

( $W_0$  : 加熱した後触媒の重量、 $W$  : 使用後触媒の重量)

- **$W/F$**

触媒充填量を触媒管内の体積流量で割った値である。固体触媒を用いた流通式実験の場合、反応管内固体触媒が存在し正確な反応時間を求められないため、 $W/F$  で反応時間を表す。 $W/F$  は以下の式にて計算された。

$$W/F = \frac{W_C \text{ [kg]}}{V \text{ [m}^3\text{/s]}}$$

( $W_C$  : 充填された触媒の重量、 $V$  : 体積流量)

### • 運転時間 (Operating time)

本研究では、主に触媒活性の時間変化を検討するため、連続運転実験を行った。運転時間とは、所定条件に到達してからの経過時間である。なお、グリセリン反応における触媒の活性変化を検討することを目的とし、運転時間は固体触媒を用いたグリセリン反応の時間とし、連続的再生実験の際の再生プロセスの時間は含めていない。

## 2.7 触媒のキャラクタリゼーション

本節では、含浸法で調製した 5wt% NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の分析結果について記述する。

### • 結晶構造

触媒の結晶構造を明らかにするため、触媒を XRD にて分析を行った。新品や使用後、再生後触媒の XRD 測定結果を Fig 2.2 に示す、横軸は回折角度であり、縦軸は回折 X 線強度である。rutile 型 TiO<sub>2</sub> のピークだけ検出された、anatase 型 TiO<sub>2</sub> を原料として用いた、含浸法によるコンディショニング後は rutile 型であった。既往研究[47,48]にも報告されているように、酸化ニオブは高分散度を持つため、酸化チタンに酸化ニオブを担持する場合単分子層に吸着し、ピークがでないことがある。使用後や再生後触媒の結晶構造は第 3 章および第 4 章において考察を行う。

### • 酸強度と酸量

NH<sub>3</sub>-TPD により触媒の酸性質を評価した。新品および再生後の触媒の NH<sub>3</sub>-TPD の測定結果を Fig 2.3 に示す、黒線は新品の触媒の TPD 曲線である。横軸が温度であり、縦軸が TCD シグナルであり、NH<sub>3</sub> 分子がどれだけ脱離したかを表すピーク強度を表す。図に示しているように、200 °C 付近で幅広いピークを検出された。NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒が弱い酸点を持っていることが考えられ、またピークの幅が酸強度を示唆している。なお、高温段もピークが検出されたため、強い酸点も存在していることが考えられる。既存の報告と同様結果を示している[49]

## • EDX

含浸法により調製した触媒の担持量を把握するため、EDX を用いて触媒酸化ニオブの含量を測定した。新品の触媒の EDX スペクトルを **Fig 2.4** に示す、横軸は X 線のエネルギーレベル(keV)であり、縦軸はその特性 X 線の強度である。酸化チタンは担体であるため含有量が 95.9 %であり、酸化ニオブ含有率が 5 wt%とするように原料を加えたが、得られた触媒の酸化ニオブの含有量は 4.09 wt%であることが分かった。なお、使用後や再生後触媒の EDX 測定結果は、第 3 章および第 4 章において考察を行う。

## • SEM 像

調製した新品 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の SEM 像および使用後、再生後の SEM 像を Fig 2.5、Fig2.6、Fig2.7 に示す。新品の NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の表面では、隙間の空いた、凸凹な構造が示されている。これより触媒が多孔質であることを確認した。使用後、再生後触媒の SEM 像に関する考察は第 3 章および第 4 章で行う。

## • 触媒重量減少率(Ld)

マッフル炉用いて触媒を焼成し、その後触媒の減少より析出炭素量を求めた。測定条件を以下に示す。

測定条件

温度：600 °C

加熱時間：30 min

結果を Table 2.1 に示す。反応に用いた触媒は 1.45 g であるため、新品も同じ量を焼成したところ、新品の触媒重量減少率は 0.07 wt%と求められた。なお、焼成に用いた触媒の量が少ないため、減少量が一桁の小数四位であり、誤差と考えられる。また、各実験後触

媒の析出炭素担持率も同じ表にまとめているが、第 3 章および第 4 章に詳細な検討を行う。

- **触媒表面状態**

FTIR を用いて新品、使用后および再生後触媒の赤外スペクトルを確認した。IR の結果より、官能基のピークが検出できなかったため、新品の触媒に官能基が含まれていないと考えられる。使用后または再生後触媒の FTIR 測定結果は第 3 章、第 4 章で検討を行う。

Table 2.1 各条件における触媒の触媒重量減少率

Treatment	$L_d$
Fresh	0.07 wt%
3.5h Reaction	3.85 wt%
3.5h Reaction→60 min Regeneration	0.14 wt%
3.5h Reaction→30min Regeneration	0.14 wt%
3.5h Reaction→15min Regeneration	0.46 wt%
3.5h Reaction→1h Regeneration→3.5h Reaction	2.44 wt%
3.5h Reaction→30min Regeneration→3.5h Reaction	4.15 wt%
3.5h Reaction→15min Regeneration→3.5h Reaction	4.24 wt%

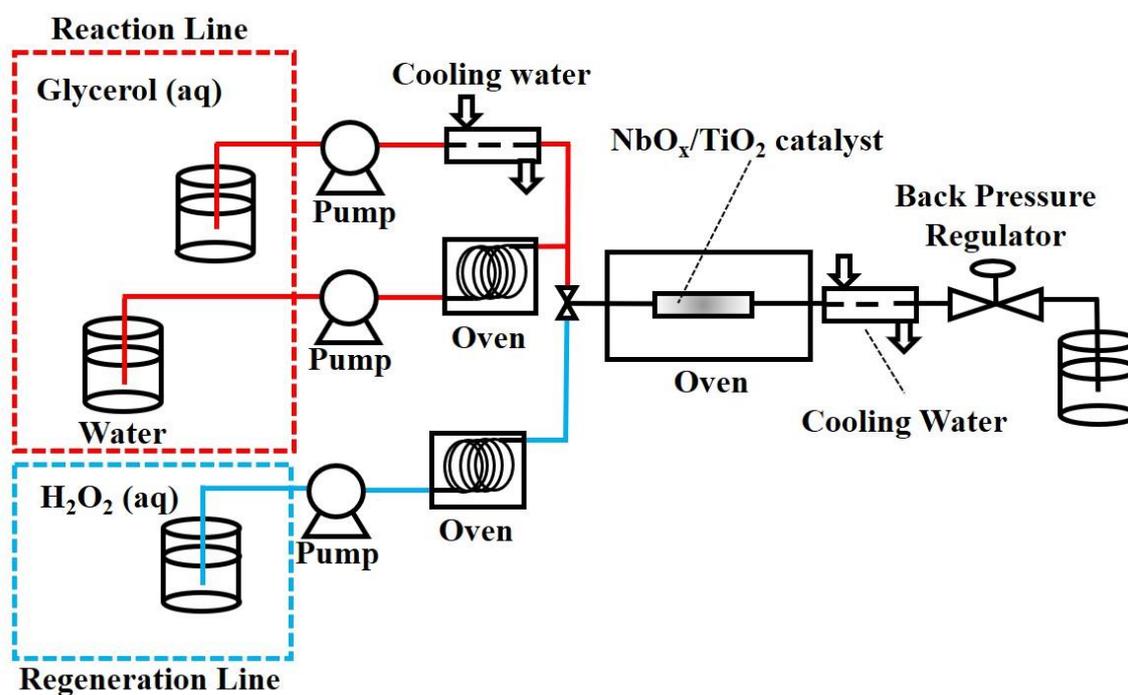


Fig 2.1 反応装置概略図

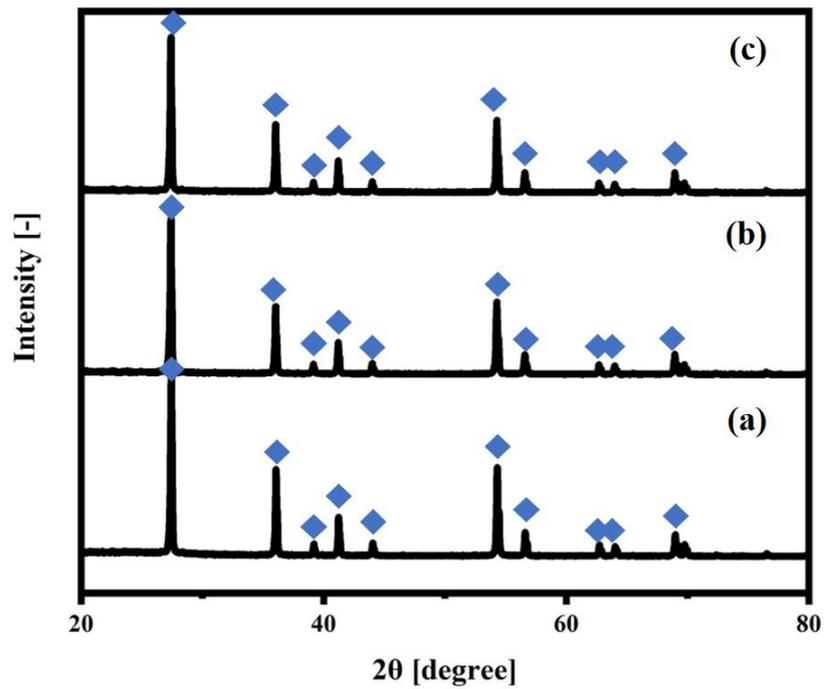


Fig 2.2 新品・使用後・再生後触媒の XRD パターン

◆: TiO<sub>2</sub>, (a): Fresh, (b): After use, (c): After regeneration

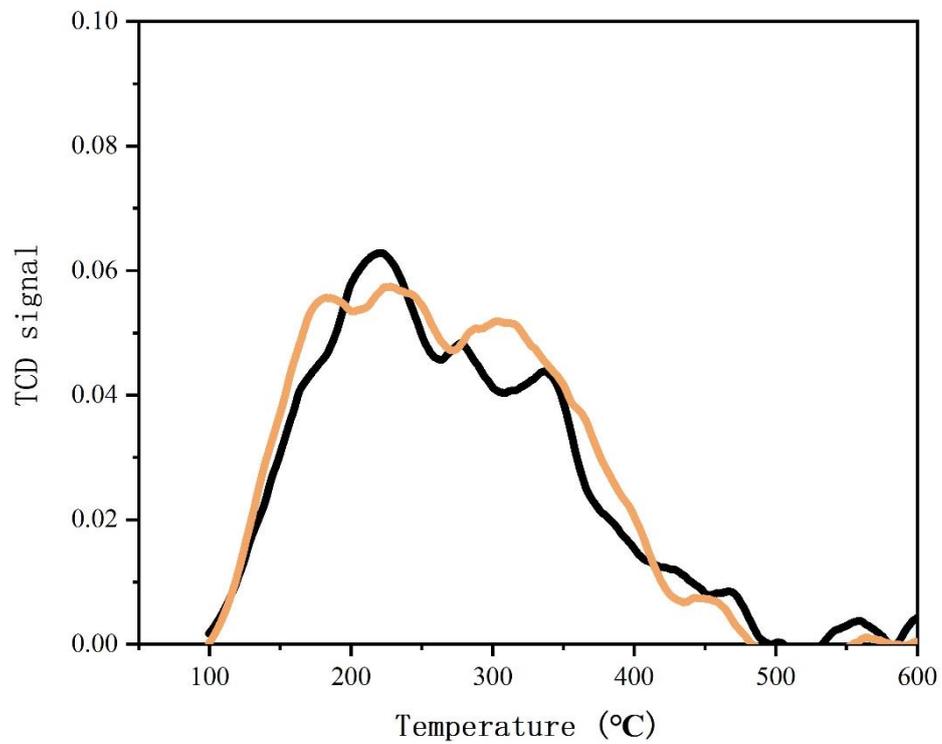


Fig 2.3 新品と再生後の触媒の NH<sub>3</sub>-TPD 測定結果

— : Fresh — : After regeneration

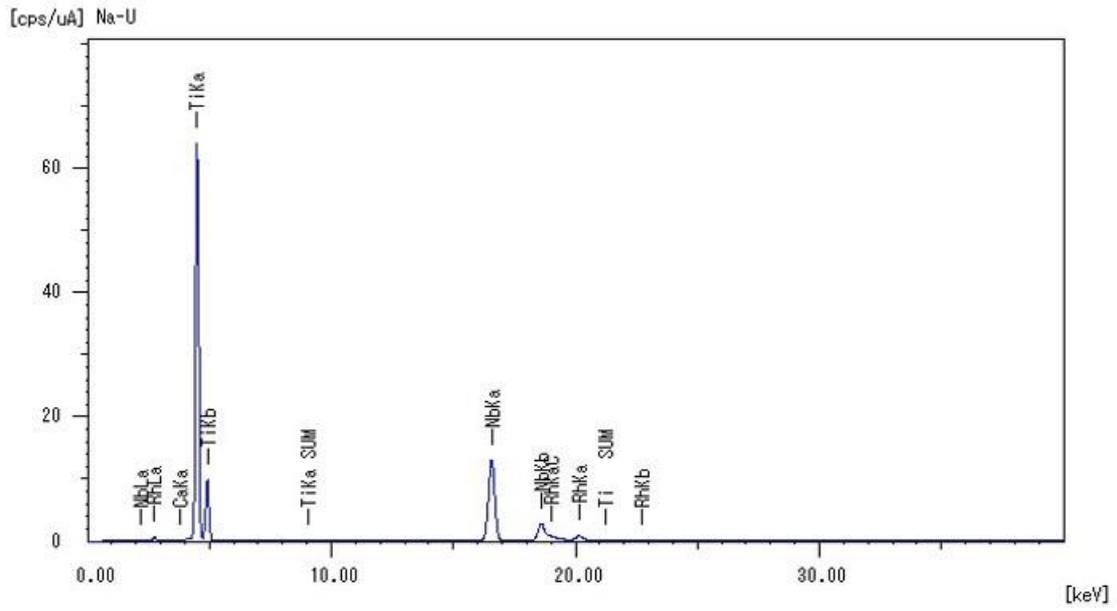


Fig 2.4 新品の触媒の EDX スペクトル

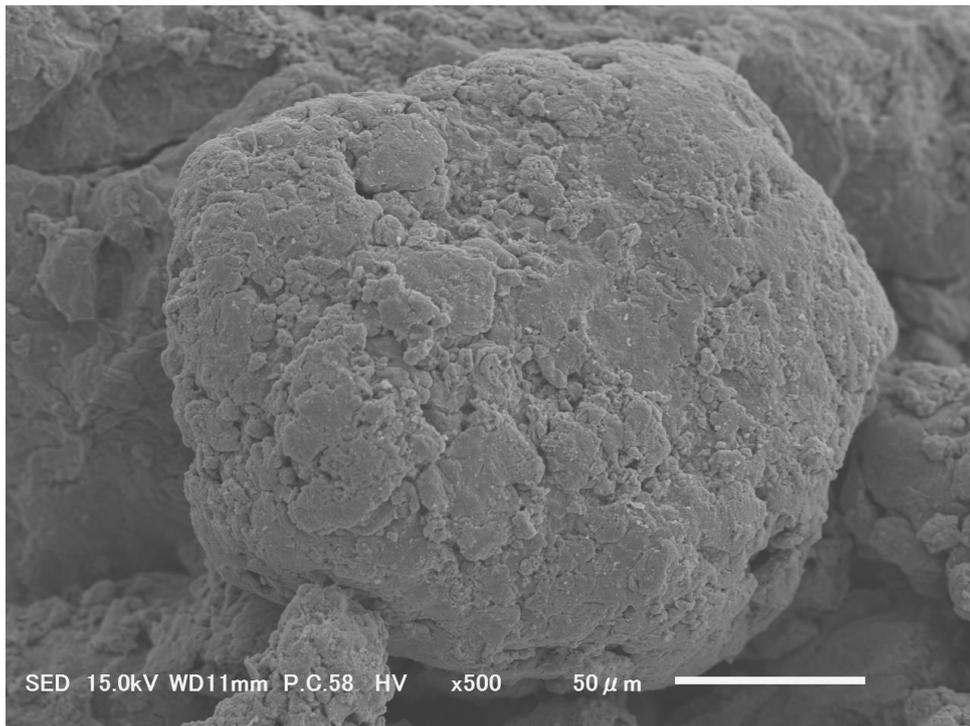


Fig 2.5 新品触媒の SEM 像

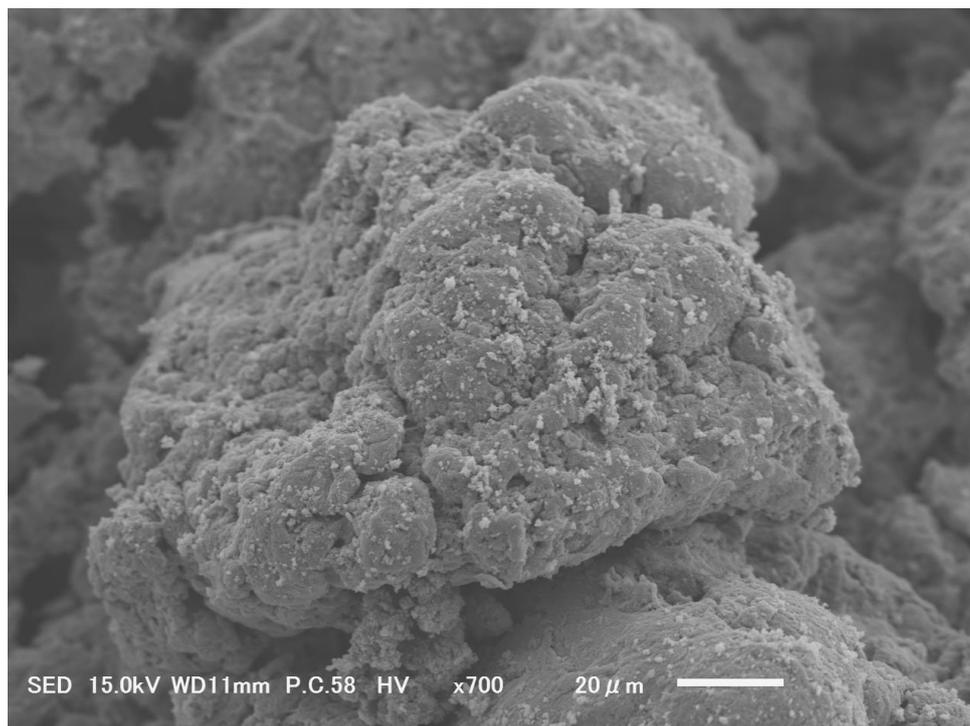


Fig 2.6 触媒を 3.5 h グリセリン反応に使用した後の SEM 像

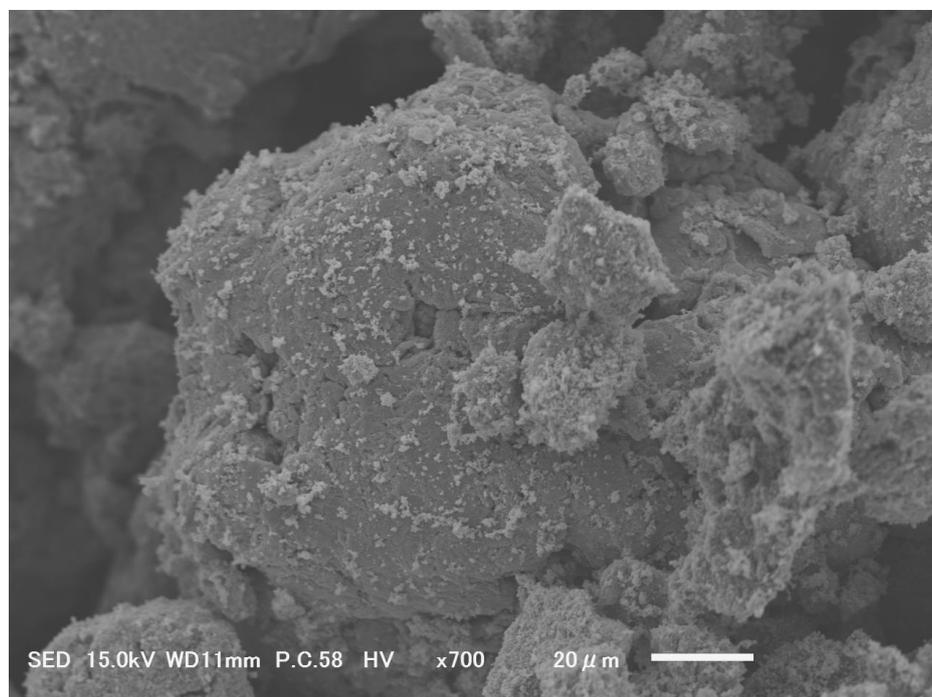


Fig 2.7 再生後の触媒の SEM 像

### 第3章 超臨界水中固体触媒の劣化挙動

固体酸触媒の再生法を検討する先に、超臨界水中グリセリン反応に対する NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の劣化挙動を調べる必要があるため、本章では、その検討の結果を記述する。

#### 3.1 触媒活性変化

グリセリン反応における触媒の活性変化について検討した。Fig 2.1 に示した固定床流通式反応装置を用いて実験を行った。外径 1/4 inch の触媒管(SUS316)に触媒を詰めた。既往研究により[50]、固体酸触媒を介したグリセリン反応の場合、反応温度 400°C 圧力 30 MPa の条件での炭素析出により触媒の劣化が見られた、したがって本研究でもその条件により実験を行った。運転時間は反応器入口とオープン温度が既定条件に達した時点を 0 min とし、昇温時間は運転時間を含めていない。反応管中 9.5 h の反応に使用した触媒の活性変化における検討を行った。

実験条件

反応温度：	400°C
反応圧力：	30 MPa
触媒充填量：	1.45 g
反応管入口グリセリン濃度：	0.227 mol/L
グリセリン流速：	0.3 mL/min
蒸留水流速：	2.7 mL/min
<i>W/F</i> :	$4.48 \times 10^4 \text{ kg s /m}^3$
運転時間：	9.5 h

9.5 h 反応を行った実験におけるグリセリン反応率の運転時間変化を Fig 3.1 に示す。NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒をグリセリン反応に 9.5 h 用いた際、グリセリン反応率は初期の 94.5 % から 70.3 % までに減少し、触媒の活性が低下した。またグリセリン反応率の変化について、

開始から運転 2 h までの変化が穏やかな一方、運転 2 h から運転 4 h までの反応率は急速な低下が見られ、またその後 2 h 安定した後に、直線的に減少した。**Fig 3.2** は各反応生成物の収率の時間変化を示す。反応初期、アクロレインの収率が安定に見られたが、運転時間 2 h から顕著な減少傾向を示した。

再生実験ではグリセリン反応に 3.5 h 用いた触媒を再生対象とし、その触媒の活性回復に対する検討を行った。グリセリン初期濃度は 0.227 mol/L の場合、3.5 h 反応において触媒活性の主要検討項目であるグリセリン反応率の減少量が小さいため、再生の検討を行う際に誤差が発生しやすいことが考えられる。そこで、グリセリンの濃度を 0.287 mol/L に変更し、触媒の活性変化に関して詳細な検討を行った。条件を以下に示す。

#### 実験条件

反応温度：	400 °C
反応圧力：	30 MPa
触媒充填量：	1.45 g
反応管入口グリセリン濃度：	0.287 mol/L
グリセリン流速：	0.3 mL/min
蒸留水流速：	2.7 mL/min
$W/F$ ：	$4.48 \times 10^4$ kg s /m <sup>3</sup>
運転時間：	3.5 h

**Fig 3.3** に、反応におけるグリセリン反応率の運転時間依存性を示した。グリセリン反応率は運転開始から 1.5 h まであまり変化せず、運転時間 1 h からの 90 min で 6.5 %減少し、その後また変化が小さくなる傾向が見られた。各生成物選択率の時間変化を **Fig 3.4**

に示され、主生成物であるアクロレインは 80%前後の選択率が示す。またアセトアルデヒドの選択率は 18%程度、ヒドロキシアセトンの選択率が 2%程度であった。本研究における固体酸触媒を用いたグリセリン脱水反応の反応経路[51,52]を **Fig 3.5** に示す、グリセリンの脱水反応によって 3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドおよびヒドロキシアセトンが生成する、またアクロレインが 3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドが直ちに脱水反応によって変化し、アセトアルデヒドがレトロアルドール反応によって生成すると考えられる。超臨界水中でグリセリン脱水反応からアクロレインを生成する反応は主な反応と考えられる。

反応中の回収液の様子を **Fig 3.6** に示す。反応初期の回収液は黄色く濁っており、反応の進行とともに、とくに運転時間 2 h の時点から色が薄くなり、また、より透明になった。回収液を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターによりろ過すると、アセトンに溶解可能な黄色い固体がフィルターに残った。この黄色い固体は析出炭素の前駆体であるアクロレインの重合体[38]であると考えられ、反応初期にはアクロレイン重合体が超臨界水に溶け込み、水とともに反応器管外に流出したため、析出炭素が触媒に堆積しにくく、グリセリン反応がほぼ変化しなかったと推測する。そして、運転開始 2 h 回収液の色が透明な薄い黄色になったことから、超臨界水に溶解するアクロレイン重合体の量が減少したと考えられ、この時グリセリン反応率は急激に減少したと考えられる。

### 3.2 析出炭素堆積挙動の分析

前節の検討により、反応進行中にグリセリン反応率が減少し、触媒活性が低下したことが示された。未使用新品の触媒を **Fig 3.7** に示す。また、グリセリン反応に 3.5 h 用いた触媒を **Fig 3.8** に示す。新品の触媒は白色であったが、使用後顕著に黒に変色したことを観察された。黒い物質は反応により生成した析出炭素と推測されたためマッフル炉を用いて触媒を焼成する検討を行った。焼成後触媒は再び白に変色し、触媒重量減少

率は 3.85 wt%であることを求めた。減少した重量は高温により燃焼した炭素と考えられる。また、1.45 g の触媒を反応に用いた後、析出炭素担持量は 0.0558 g と計算した。

### 3.3 触媒の安定性分析

反応後触媒の安定に関する分析を行った。

#### • 結晶構造

使用後の触媒の結晶構造を **Fig 2.2** の(b)に示す、横軸は回折角度であり、縦軸は回折 X 線強度である。新品触媒と同じ rutile 型  $\text{TiO}_2$  のピークだけが検出された。これより、反応前後で触媒の結晶構造変化がないことを確認した。

#### • EDX

反応後触媒の EDX 測定結果を **Fig3.9** に示す、横軸は X 線のエネルギーレベル(keV)であり、縦軸はその特性 X 線も強度である。酸化ニオブの含有量は 4.09 %であることを確認した。これ、反応中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が示された。

#### • SEM 像

反応に用いた後の触媒の SEM 像を **Fig 2.6** に示す。反応後触媒表面に顆粒状の付着物があることを確認した。既存報告より、この付着物が析出炭素と考えられる[53]。析出炭素の前駆体であるアクロレインの重合物が超臨界水に溶解しやすいため、溶けた炭化水素が水とともに反応器出口から流出。超臨界水に溶けていないアクロレインの重合物は触媒周辺では均一に分布していることと考えられる。反応後、アクロレイン重合物が冷却により溶解度が低下し、自身の表面張力によって触媒表面に顆粒のかたちとして吸着したことと考えられる[54,55]

## • IR 吸収

使用後の触媒の FTIR の測定では、波数  $3250\text{cm}^{-1}$  付近および  $1700\text{cm}^{-1}$  付近にピークが検出され、それぞれ OH 伸縮および C=O 伸縮であると考えられる[56]。これより析出炭素にカルボニル基が含まれている可能性が示されている。

以上の結果より、超臨界水中  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  触媒を用いたグリセリン脱水反応において、反応中のグリセリンの反応率が反応の進行とともに減少し、触媒活性が低下する挙動が示された。各生成物の選択率を確認した結果、変化していないことが示されたため、今回の劣化は触媒の評価指標の一つである選択性には影響を与えないと考えられる。また、反応後触媒が黒に変色したこと、またマッフル炉により焼成後の触媒重量減少率が 3.85 wt%であることを観測し、反応により生成した析出炭素が触媒表面に付着したことを確認した。この析出炭素はカルボニル基を含有していると考えられる。なお、XRD を用いて反応前後で触媒の結晶構造が変化しないことを確認した。また EDX にて反応前後触媒の金属酸化物組成に変化がなかったことより、反応において活性成分は溶出しないことを確認した。これらの結果より、触媒の劣化は炭素析出の影響を主に受けていると考えられる。

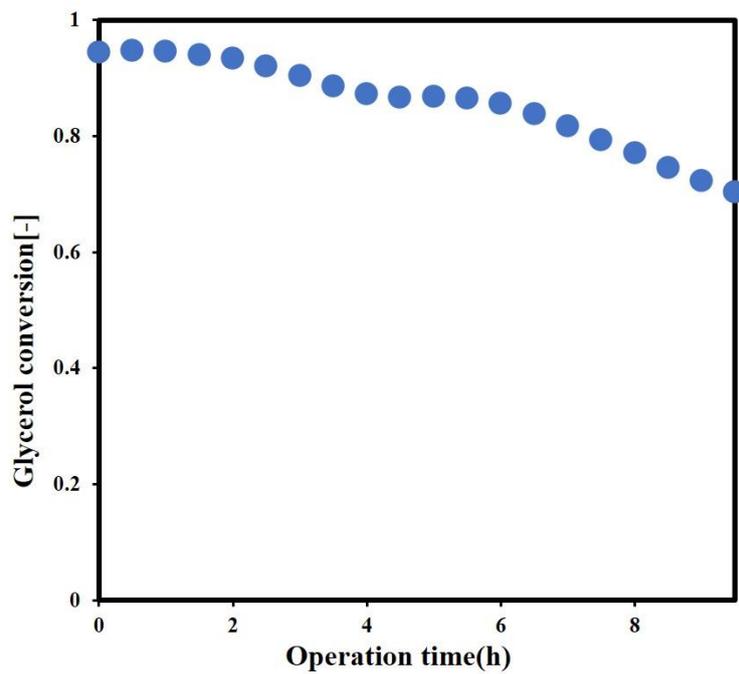


Fig 3.1 グリセリン反応率の時間変化

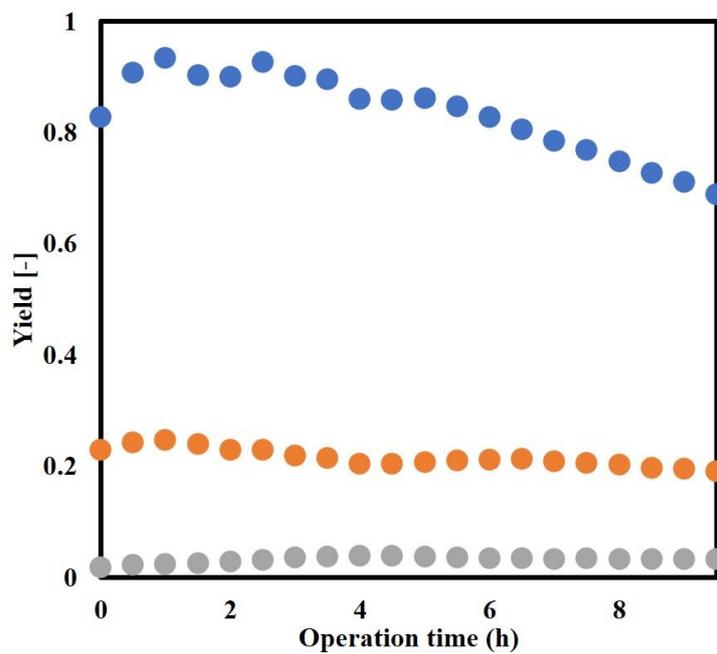


Fig 3.2 各生成物収率の時間変化

(● : Acrolein yield、● : Acetaldehyde yield、● : Hydroxyacetone yield)

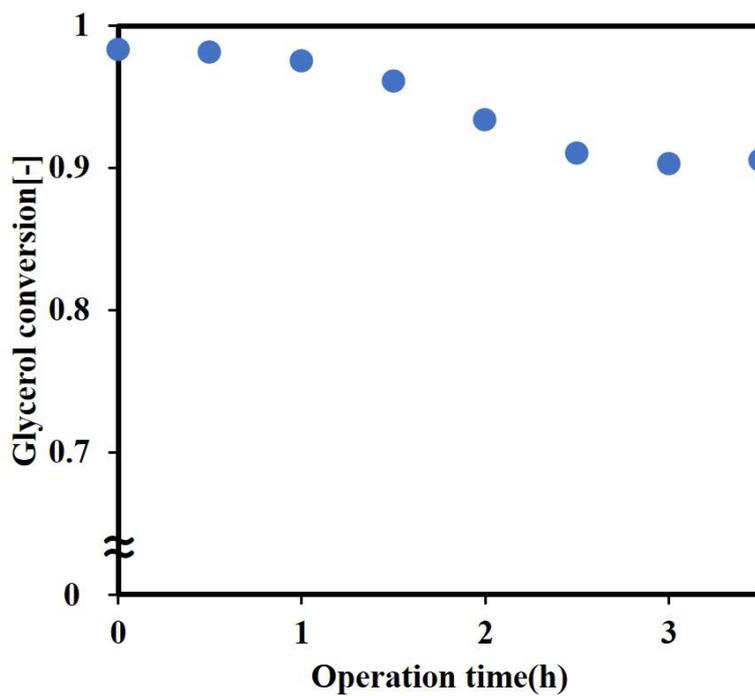


Fig 3.3 グリセリン反応率の時間変化

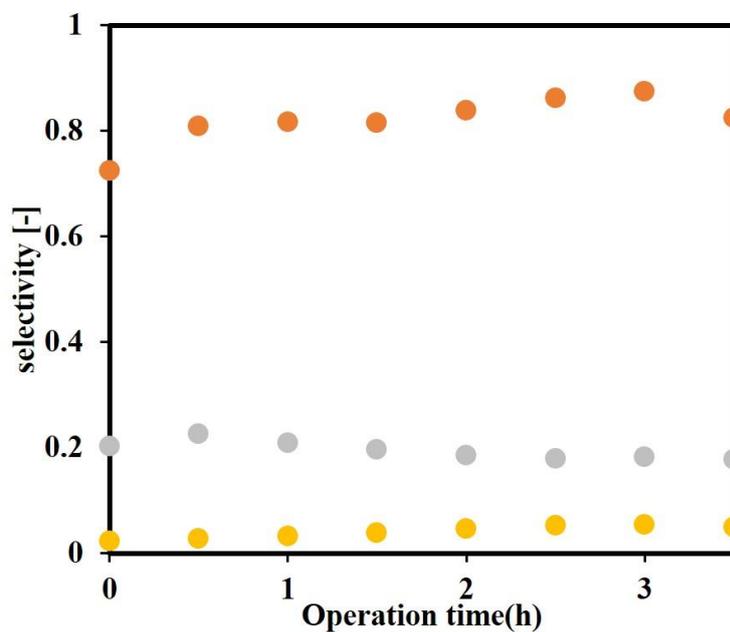


Fig 3.4 各生成物の時間変化

(● : Acrolein selectivity、● : Acetaldehyde selectivity、● : Hydroxyacetone selectivity)

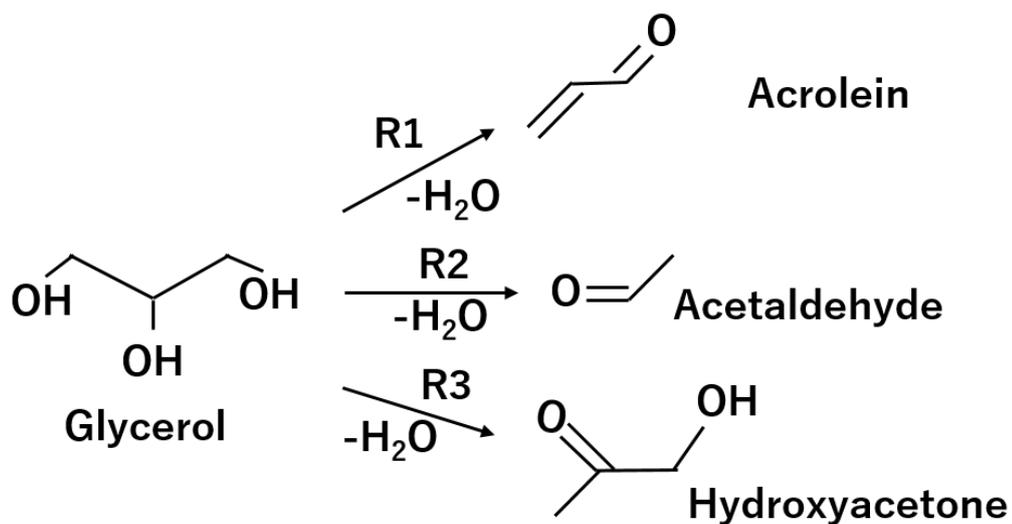


Fig 3.5 本研究におけるグリセリン脱水反応の反応経路

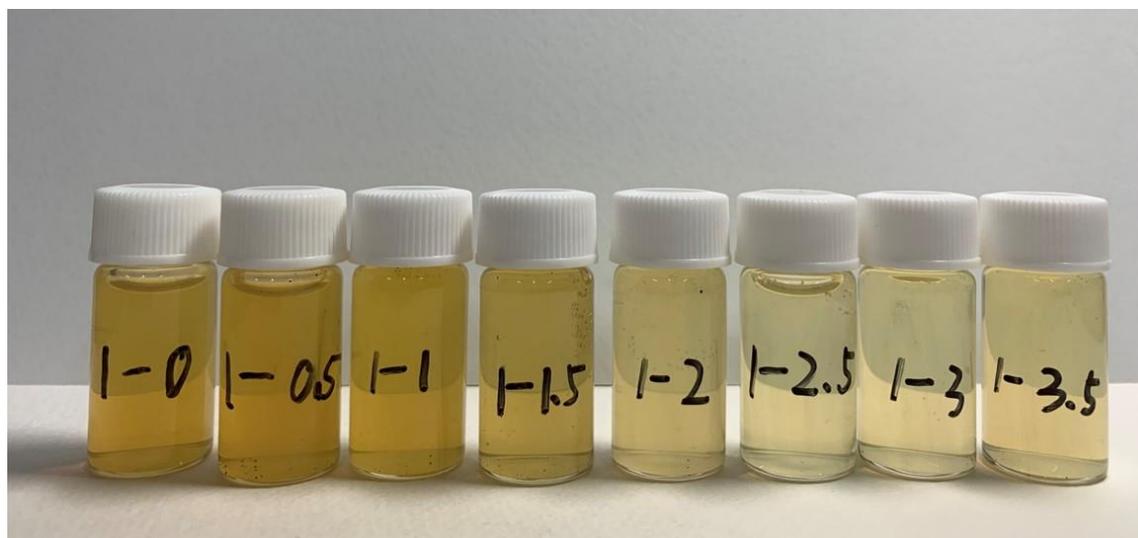


Fig 3.6 反応中の回収液の外観

1-数字：新品を用いた反応の回収液を表す。数字は運転時間である。

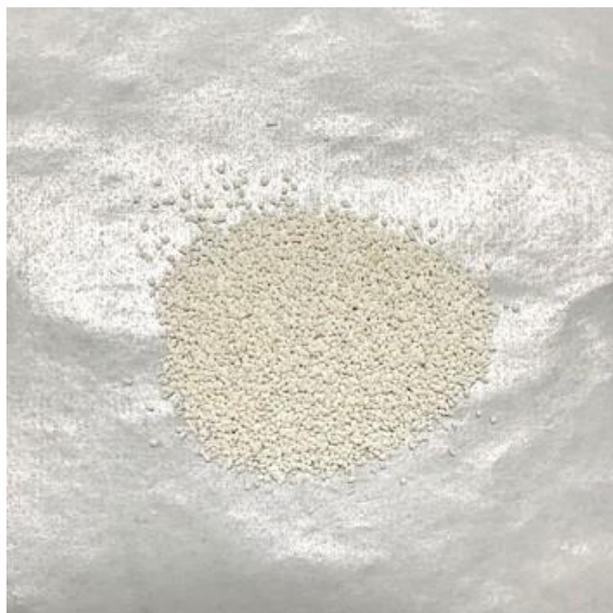


Fig 3.7 未使用の触媒の様子



Fig 3.8 触媒を 3.5 h グリセリン反応に使用した後の様子

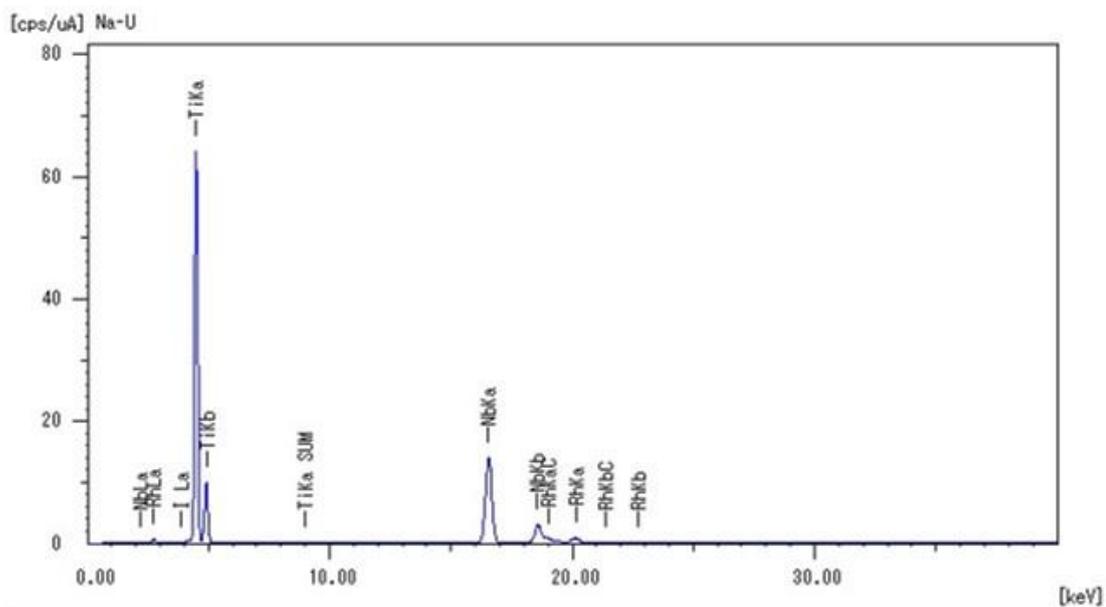


Fig 3.9 反応に使用後の触媒のEDXスペクトル

## 第4章 固体触媒再生の検討

1.6章で記述したように、超臨界水は微細構造への拡散性が優れるため、超臨界水酸化反応によって固体触媒表面に堆積した析出炭素を除去することにより触媒を再生する手法として期待が持たれる。本章では、グリセリン反応に3.5 h 使用し、劣化した NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒を対象として、超臨界水酸化反応により再生することについて検討を行った。なお、本研究では再生前後の反応におけるグリセリン反応率の挙動より触媒の活性を検討するため、再生実験の結果図の運転時間には再生時間を含めていない。

### 4.1 再生により触媒の活性変化

実験は Fig.2.1 に示された固定床流通式反応装置により、グリセリン反応後、反応ラインを再生ラインに切り替えることによって、グリセリン溶液と蒸留水の送液を停止し、過酸化水素水溶液だけを反応管に流通させることで行った。また、過酸化水素は予熱器により分解し、反応入口に達する時には酸素と水になっていると考えられる[57]。実験条件を以下に示す。

実験条件

反応温度：	400°C
反応圧力：	30 MPa
触媒充填量：	1.45 g
反応管入口グリセリン濃度：	0.287 mol/L (0.227 mol/L)
反応管入口過酸化水素水溶液濃度：	0.492 mol/L (0.197 mol/L)
過酸化水素水溶液濃度流速：	2.7 mL/min
<i>W/F</i> :	$5.37 \times 10^4 \text{ kg s / m}^3$

再生時間： 60 min

なお、低濃度の過酸化水素水溶液(0.197 mol/L)を用いた再生実験は、グリセリン溶液の初期濃度を変更する前(0.227 mol/L)に行ったものである、4.1.2 項で再生後触媒の析出炭素の除去に関する検討と比較するためデータを用いた。

#### 4.1.1 グリセリン反応率および生成物選択率の検討

新品の触媒を用いた反応のグリセリン反応率の時間変化と、再生プロセスにより触媒を再生した後の反応のグリセリン反応率の時間変化を **Fig 4.1** に示す。新品触媒を用いた反応のグリセリン反応率変化は 3.1 章で記述したように、反応進行とともに低下した。また 3.5 h の反応において、グリセリン反応率は 98.3 % から 90.5 % に減少したことが示された。反応後、過酸化水素水溶液を反応管に 60 min 流通するの再生プロセスを行った所、グリセリンの初期反応率は 96.2 % であり、再生前より 5.68 % 増加し、触媒の活性が回復することが示された。なお、新品を用いた場合と異なり、再生後のグリセリン反応率は短時間安定した後直線的に低下することが観察され、新品の触媒を用いたグリセリン反応率の変化挙動と差があることがわかった。また、新品の触媒を用いた時グリセリン反応では、グリセリン反応率が運転時間 1.5 h まで安定であった一方、再生後の反応にはグリセリン反応率が反応 0.5 h (運転時間 5 h) から減少した。さらに、3.5 h 反応後のグリセリン反応率は 85.6 % であり、再生後の初期反応率より 10.6 % 減少した。

再生前後の、各生成物選択率の時間変化を **Fig 4.2** に示す。再生前後で各生成物の選択率が変化せず、再生プロセスは触媒の選択性に影響を与えないことが示された。

新品触媒を用いた反応の回収液と再生後の触媒を用いた反応の回収液を比較した図を **Fig 4.3** に示す。再生後初期の回収液の色は一回目の反応最後に用いたの回収液より

濃くなった。また、新品触媒を用いた反応の回収液と同様に、再生後反応の回収液も運転時間の増加とともに色が薄くなった。なお、再生後反応の回収液はより透明な薄い黄色であった。

#### 4.1.2析出炭素除去に関する検討

再生後のグリセリン反応率の検討により触媒活性が回復したと考えられるため、本項では再生プロセスにおける析出炭素の除去について検討を行った。

再生プロセスより 60 min 再生した後の触媒の外観図を **Fig 4.4** に示す、触媒が新品と同様に白色となることが示された。また、再生後の触媒をマッフル炉で処理した時の重量減少率は **Table 2.1** に示す通り 0.14 wt%であることを確認した。再生後、触媒に付着した炭素量が減少したと考えられる。また、低濃度の過酸化水素水溶液(0.197 mol/L)を用いて 60 min 再生プロセスを行った後の触媒の外観図は **Fig 4.5** に示す通り灰色であった。

低濃度過酸化水素水溶液(0.197 mol/L)で再生した後の触媒の重量減少率は分析してなかったが、再生前後のグリセリン反応率の時間変化を **Fig 4.6** に示す。再生後の初期反応率が 0.492 mol/L 過酸化水素水溶液で再生した時より低い、また直線的減少する挙動が示された。

再生プロセス中、10 分ごとにサンプリングした、回収液中の TOC 測定結果を **Fig 4.7** に示す。再生初期(0 min から 5 min)の回収液中の TOC の濃度は 229.1 ppm と確認した。また、再生プロセスの進行とともに回収液中 TOC の濃度が減少し、20 min から 25 min の時点から、回収液中に TOC が検出されないことが示された。一方、低濃度過酸化水素水溶液(0.197 mol/L)を用いた再生実験の回収液中の TOC 濃度を **Fig 4.8** に示す。初期の回収液中 TOC 濃度が 100 ppm 未満程度、また最後の回収液中の TOC が検出された。

以上の知見より、本再生プロセスによって触媒表面から析出炭素を酸化反応により

除去し、触媒の活性を回復することが可能と考えられる。一方、析出炭素の除去には過酸化水素水溶液の濃度が影響していると考えられる。

## 4.2 連続的な再生実験

4.1 節の検討より、再生プロセスにより劣化した触媒の活性を回復させ、触媒寿命を延長することが可能と考えられる。ここでは、触媒の高い活性を保つため、連続的な再生実験の検討を行った。実験は **Fig 2.1** の固定床流通式反応装置を用いて、新品を使用したグリセリン反応後、送液ラインを切り替えることによって、再生プロセスと反応を二回繰り返すことにより行った。

連続的な再生実験のグリセリン反応率の時間変化を **Fig 4.9** に示す。4.1 節の検討と同様に、グリセリン反応率が反応の進行とともに減少するが一回目の再生後グリセリン反応率の初期値(99.1%)が新品触媒を用いた反応の初期値(99.2%)とちかくなり、触媒活性が戻ったと考えられる。しかし、二回目再生後反応のグリセリン反応率初期値は95.5%であり、再生直前の反応率(92.7%)よりは増加し、一定程度は再生したが、一回目の再生後や新品の触媒を用いた反応の初期値とは差があることが示された。また、反応中のグリセリン反応率の最大値と最小値の差を見ると、新品の触媒を用いた反応では5.3%、一回目再生後の反応が6.5%、二回目再生後が8.2%であった。再生後触媒の劣化速度が速くなったことがわかった。一方、一回目と二回目の再生後の反応のグリセリン反応率初期値には差があるが、反応率の変化挙動は同様でなることが示された。連続的再生実験における各生成物の選択率を **Fig 4.10** に示す、連続的再生中の触媒における生成物の選択率が変化しないことを確認した。また、**Fig 4.11** にはグリセリン反応中の回収液を示す。再生後の初期反応回収液は再生前より濃くなったが、再生回数とともに色が薄くなり、またより透明に見られたことが示された。

以上の結果より、本研究で用いた再生プロセスは触媒を連続再生することが可能と

示唆された、一方二回目再生後グリセリン初期反応率が低いことが示された。全有機炭素測定計の故障のため、二回目再生回収液中の TOC 濃度の測定が出来なかったが、**Table 2.1** に示す触媒重量減少率の結果は、一回目再生後反応二使用した触媒が 2.44 wt% であり、新品の触媒が 3.85 wt% である、析出炭素の除去が十分であると考えられる。

### 4.3 再生プロセスが触媒活性に与える影響の検討

上記の検討より、再生プロセスは触媒活性を回復することに有用と考えられるが、再生前後のグリセリン反応率の変化挙動が異なることや、連続的再生実験を行う際に触媒の活性が新品並に戻らないことが観察されたため、再生プロセス自身が触媒活性に与える影響と触媒の安定性に与える影響の検討が必要と考えられる。

#### 4.3.1 超臨界過酸化水素処理が触媒活性に与える影響の検討

実験は **Fig 2.1** の固定床流通式反応装置を用いて、再生ラインにより新品触媒に 30 min 過酸化水素水溶液を流通した後、反応ラインに切り替え、グリセリン反応を行うことで検討した。

実験条件

反応温度：	400°C
反応圧力：	30 MPa
触媒充填量：	1.45 g
超臨界過酸化水素処理時間：	30 min
過酸化水素水溶液濃度流速：	2.7 mL/min
反応管入口過酸化水素水溶液濃度：	0.492 mol/L

W/F:  $5.37 \times 10^4 \text{ kg s /m}^3$

グリセリン反応率を **Fig 4.12** に示す。、グリセリン反応率の変化挙動は新品触媒を用いた場合と同様であった。このことより、再生プロセス自身は触媒の活性に影響を与えないことがわかった。

#### 4.3.2触媒安定性に関する検討

超臨界過酸化水素処理が触媒の活性に影響を与えないことが前節で示された、本節では再生後の触媒の安定性について検討を行った。

##### • 結晶構造

再生後触媒の XRD 測定結果を **Fig 2.2** の(c)に示す、横軸は回折角度であり、縦軸は回折 X 線強度である。新品触媒と同様に rutile 型  $\text{TiO}_2$  が検出された、再生プロセスは触媒の結晶構造に影響を与えないと考えられる。

##### • 酸強度と酸量

再生後触媒の  $\text{NH}_3$ -TPD の測定結果を **Fig 2.3** のオレンジ線に示す。横軸が温度であり、縦軸が TCD シグナルであり、 $\text{NH}_3$  分子がどれだけ脱離したかを表す。図に示したように、低温段階および高温段階にピークが検出されたため、再生後の触媒が新品の触媒と同様に弱い酸点と強い酸点を有していることを確認した。なお、再生後の触媒ピークの面積は新品の触媒と同様であり、再生後の触媒の酸量は変化が小さいことと考えられる。ガスクロマトグラフィーの不都合により、検量線がうまく作成出来なかったため、新品の触媒と再生後の触媒の酸量が計算出来なかった。

#### • EDX

再生後触媒の EDX の測定結果を **Fig 4.14** に示す、横軸は X 線のエネルギーレベル (keV) であり、縦軸はその特性 X 線の強度である。再生後の酸化チタンおよび酸化ニオブの含量は再生前と変化しないことを確認し、再生プロセス中には活性成分が溶出しなかったことと示された。

#### • SEM 像

再生後の触媒の SEM 像を **Fig 2.7** に示す。SEM 像により、再生後の触媒表面は使用後の触媒と同様な顆粒状の物質が見られ、新品の触媒と異なることを確認された。TiO<sub>2</sub> については超臨界水処理前後 SEM 像に変化が見られないことが報告されており[58]、TiO<sub>2</sub> 粒子自体は再生前後で変化しないと考えられる。

#### • IR 吸収

再生後の触媒の FTIR の測定結果において、再生後触媒の赤外線吸収スペクトルが新品触媒の場合と同様に官能基のピークが検出できなかったため、再生プロセスにより析出炭素を除去されたと考えられる。

以上の知見において、超臨界水酸化を用いて析出炭素を除去することにより、劣化した触媒の活性が回復されることが可能であった。しかし、再生前後のグリセリン反応率の変化挙動が異なることが示された。その理由について、4.3 節により検討を行い、再生プロセスは触媒の活性や結晶構造、金属酸化物、酸性質含量に影響を与えないことを明らかにした。

なお、SEM 像の結果で再生後の触媒表面に使用後の触媒と同様な顆粒状物質があることが観測された。SEM-EDX にて顆粒の定性分析を行うことや再生前後の触媒の細孔径

分布を測定することでより詳細な検討ができる可能性が考えられる。

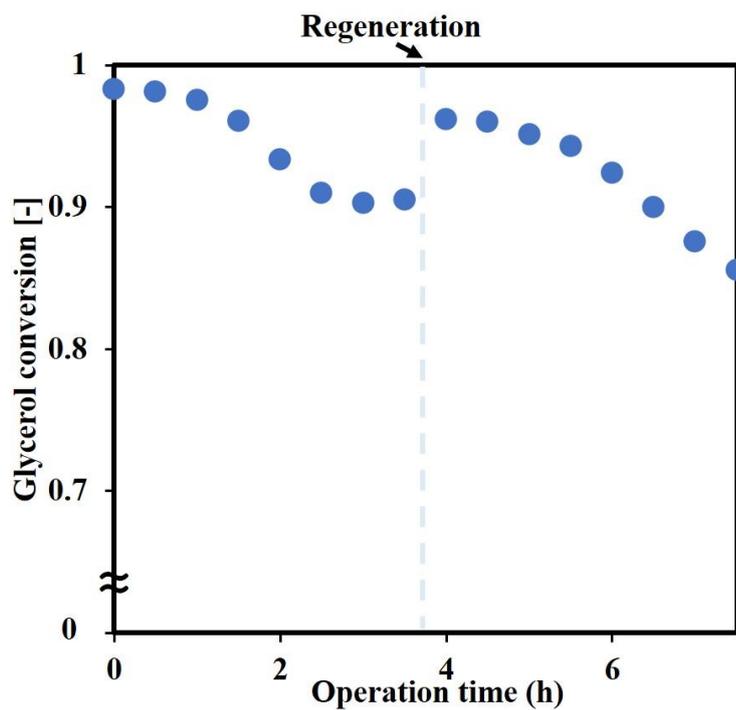


Fig 4.1 再生前後反応におけるグリセリン反応率の時間変化

Hydrogen peroxide concentration : 0.492 mol/L 、 Regeneration time : 60 min

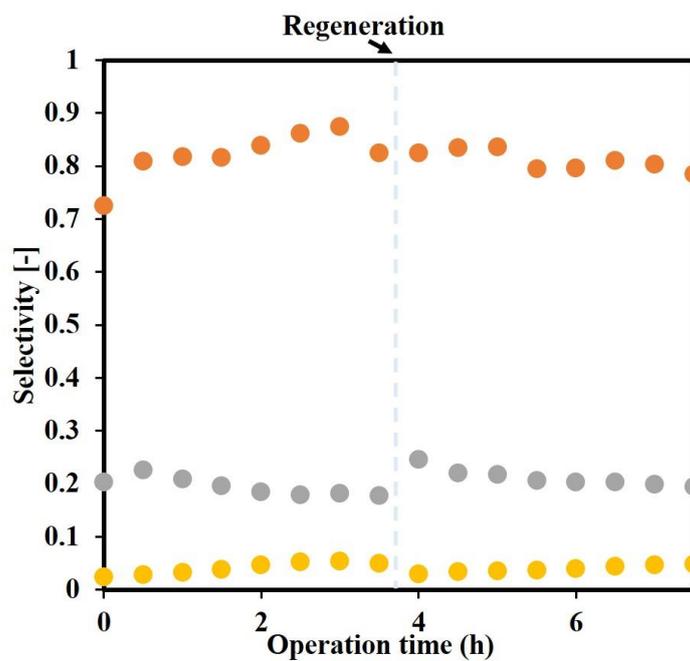
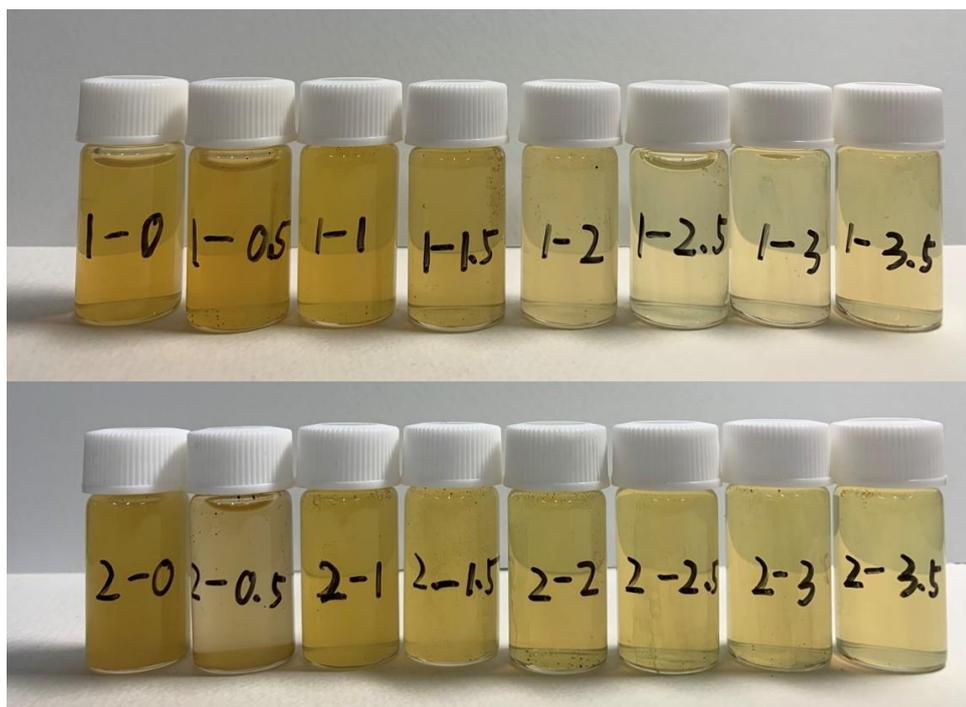


Fig 4.2 再生前後の反応におけるグリセリン反応率と各生成物の時間変化

(● : Acrolein selectivity、● : Acetaldehyde selectivity、● : Hydroxyacetone selectivity)



**Fig 4.3 再生後の触媒を用いたグリセリン反応中の回収液の外観**

- 1-数字：新品を用いた反応の回収液を表す。数字は運転時間である。
- 2-数字：触媒を一回再生後反応の回収液を表す。数字は運転時間である。



**Fig 4.4 60 min 再生後の触媒の外観図**

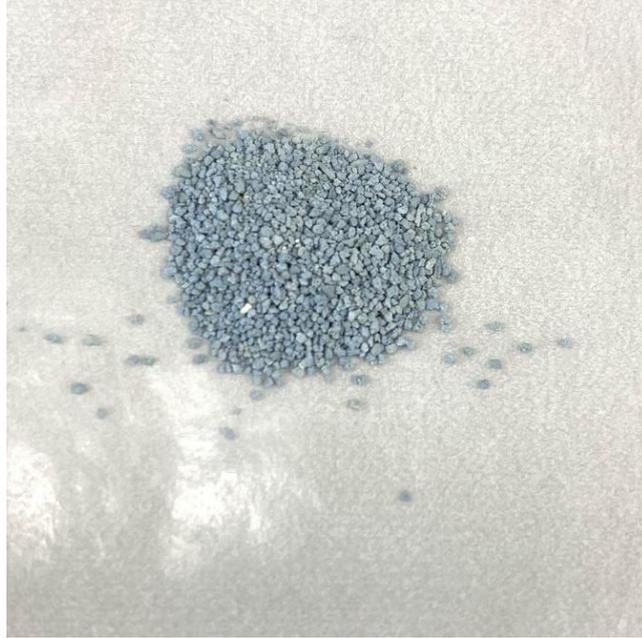


Fig 4.5 低濃度の過酸化水素水溶液により 60 min 再生した後の触媒

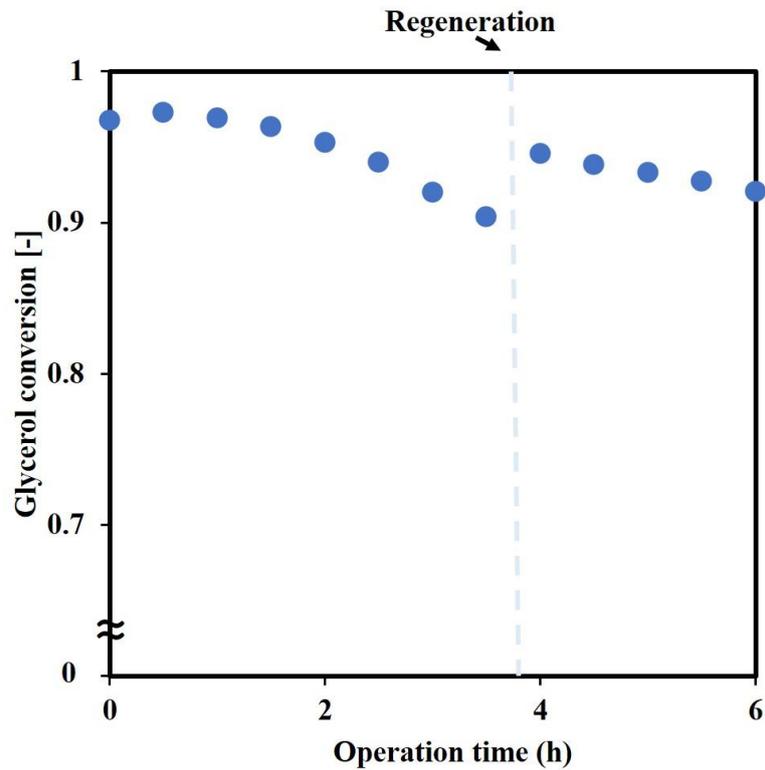
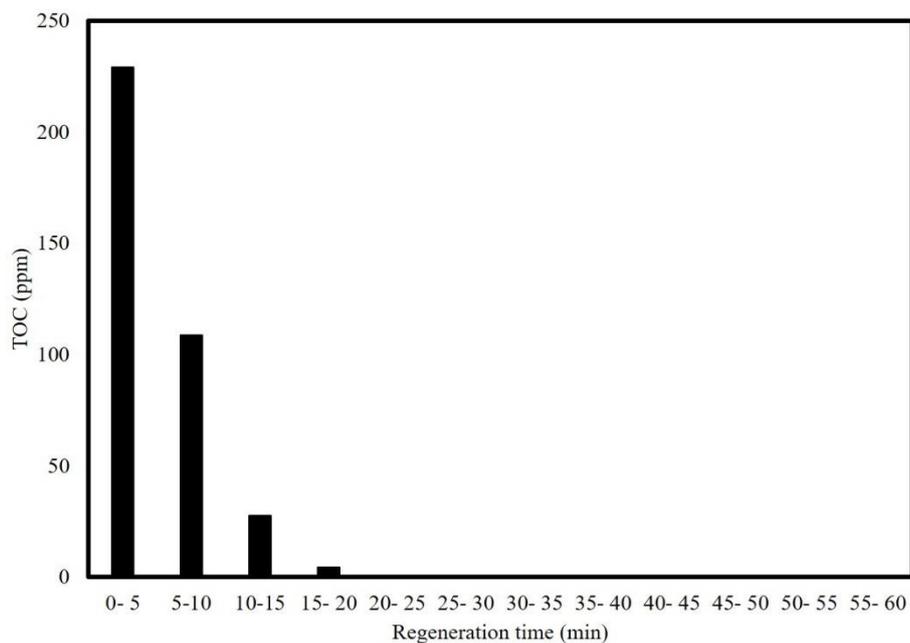


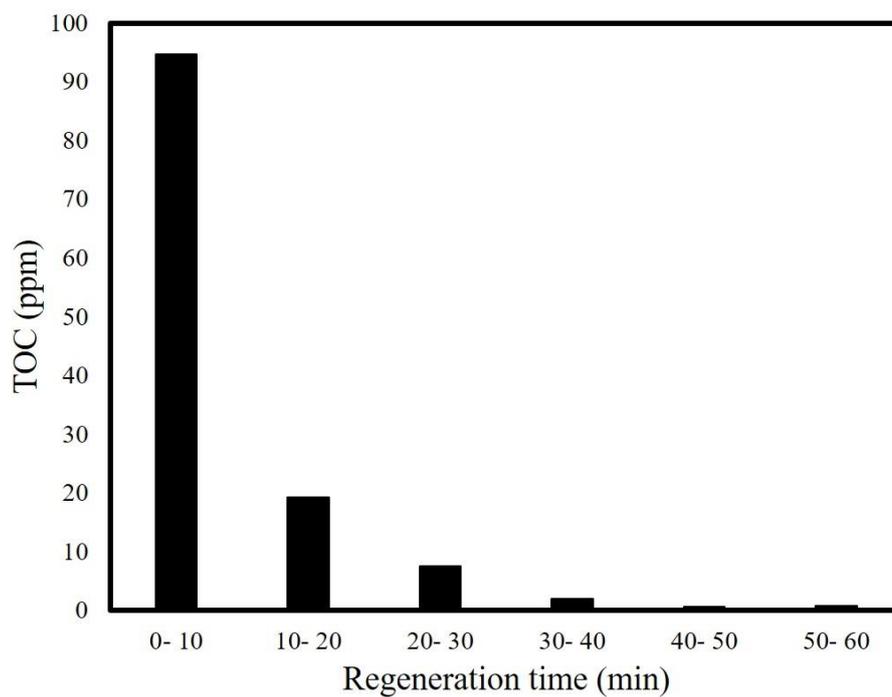
Fig 4.6 低濃度の過酸化水素水溶液により再生する前後のグリセリン反応率の時間変化

Hydrogen peroxide concentration : 0.197 mol/L 、 Regeneration time : 60 min



**Fig 4.7 再生プロセス中の回収液に含まれる TOC 測定結果**

Hydrogen peroxide concentration : 0.492 mol/L



**Fig 4.8 低濃度の過酸化水素水溶液により再生実験を行った時における回収液中の TOC 測定結果**

Hydrogen peroxide concentration : 0.197 mol/L

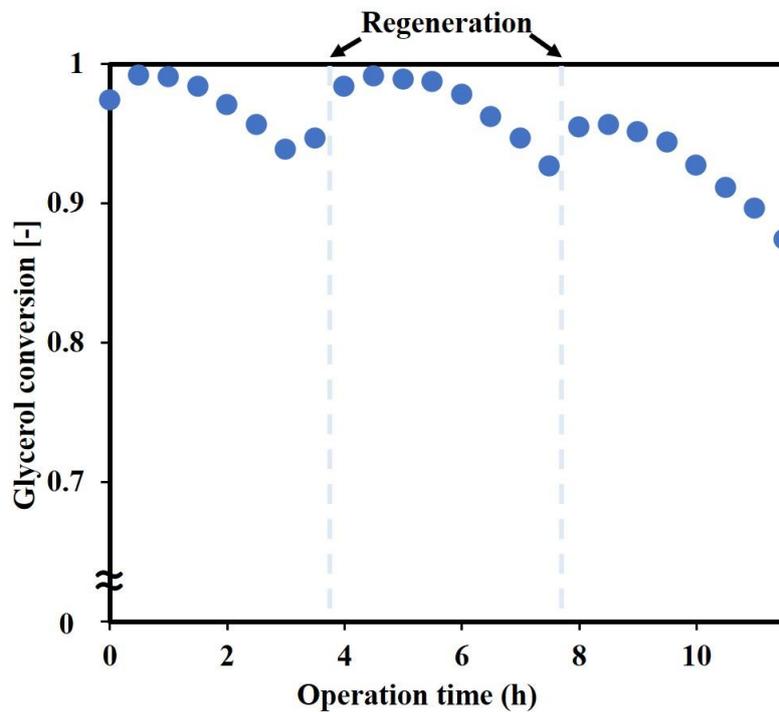


Fig 4.9 連続再生実験におけるグリセリン反応率の時間変化

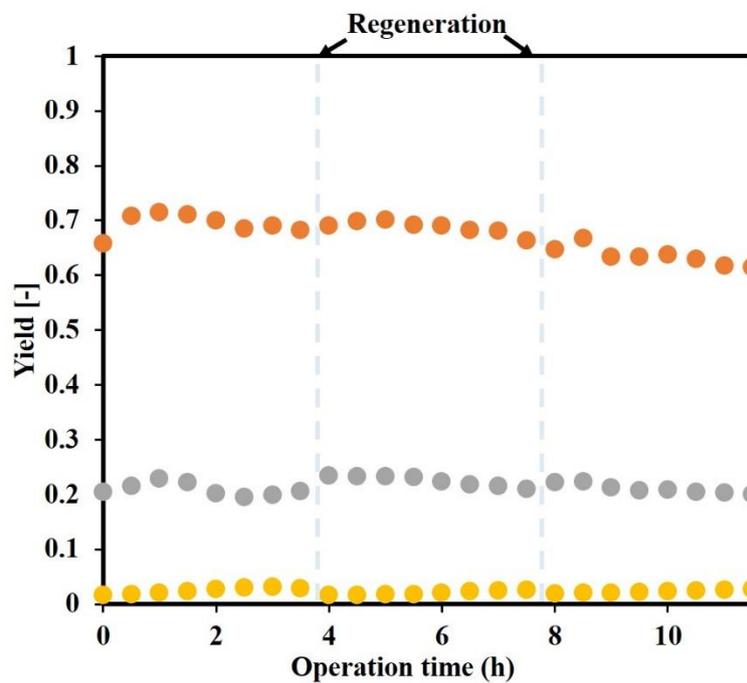
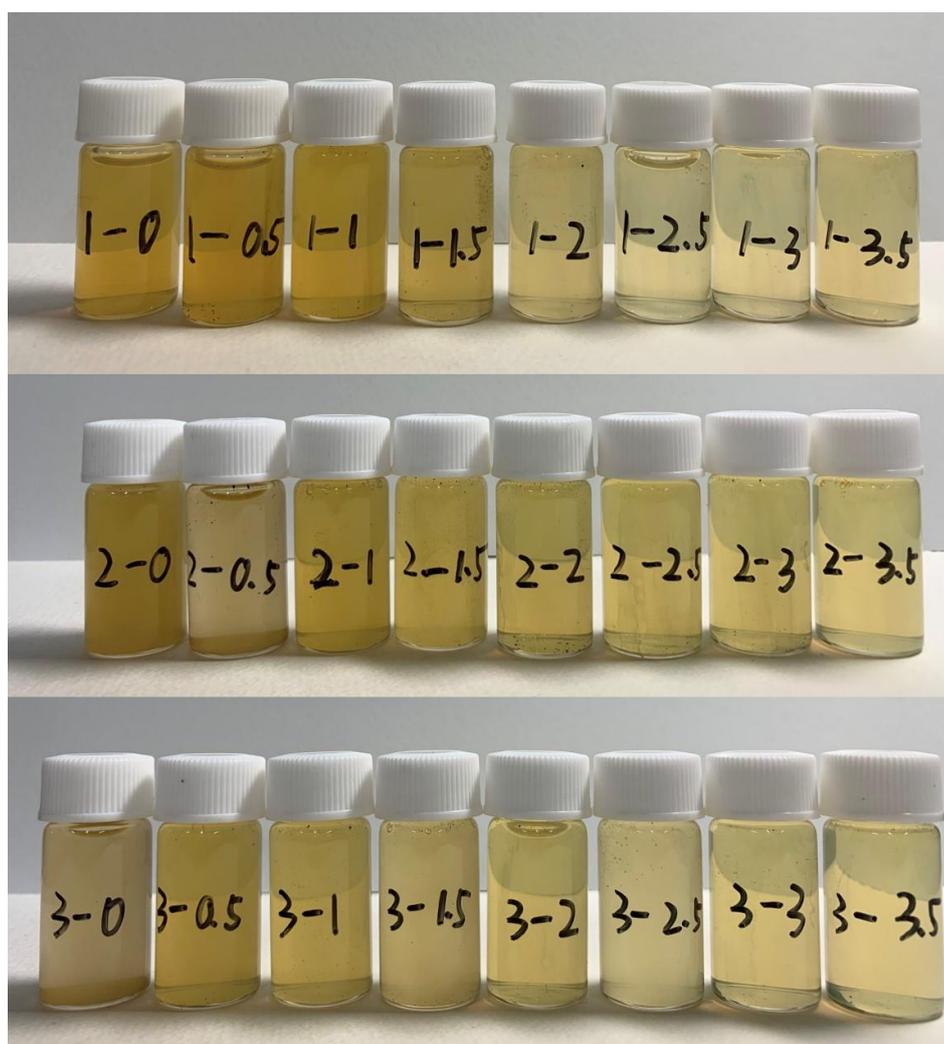


Fig 4.10 連続再生実験における各生成物収率の時間変化

(● : Acrolein selectivity、● : Acetaldehyde selectivity、● : Hydroxyacetone selectivity)



**Fig 4.11 連続再生実験におけるグリセリン反応中の回収液の外観**

- 1-数字：新品を用いた反応の回収液を表。数字は運転時間である。
- 2-数字：触媒を一回再生後反応の回収液を表す。数字は運転時間である。
- 3-数字：触媒を二回再生後反応の回収液を表す。数字は運転時間である。

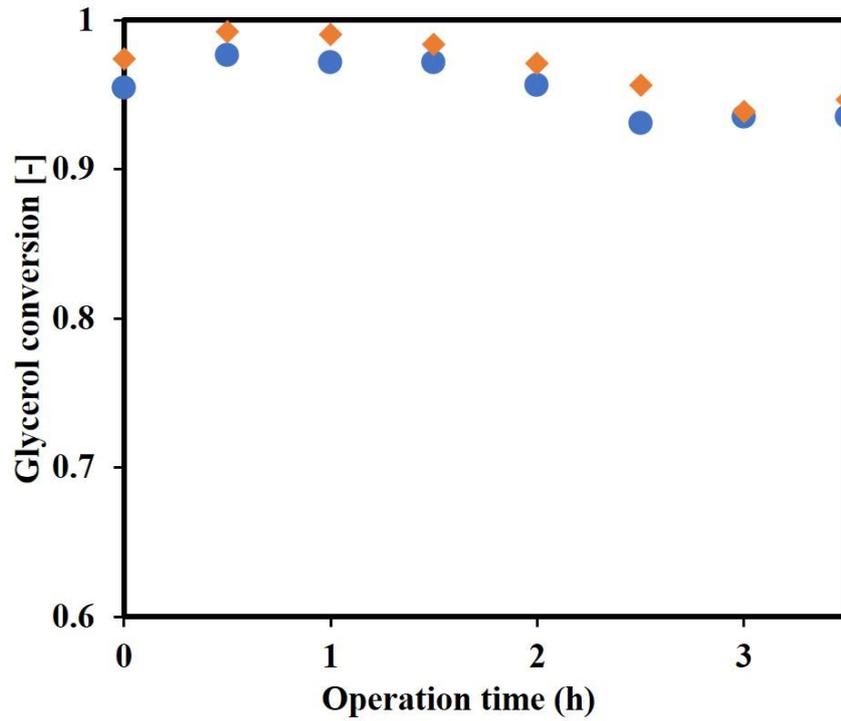


Fig 4.12 新品触媒および超臨界過酸化水素水溶液を流通した触媒における反応のグリセリン反応率の時間変化

- ◆ : Pretreatment with supercritical hydrogen peroxide for 30 min ;
- : Fresh catalyst Fresh catalysts

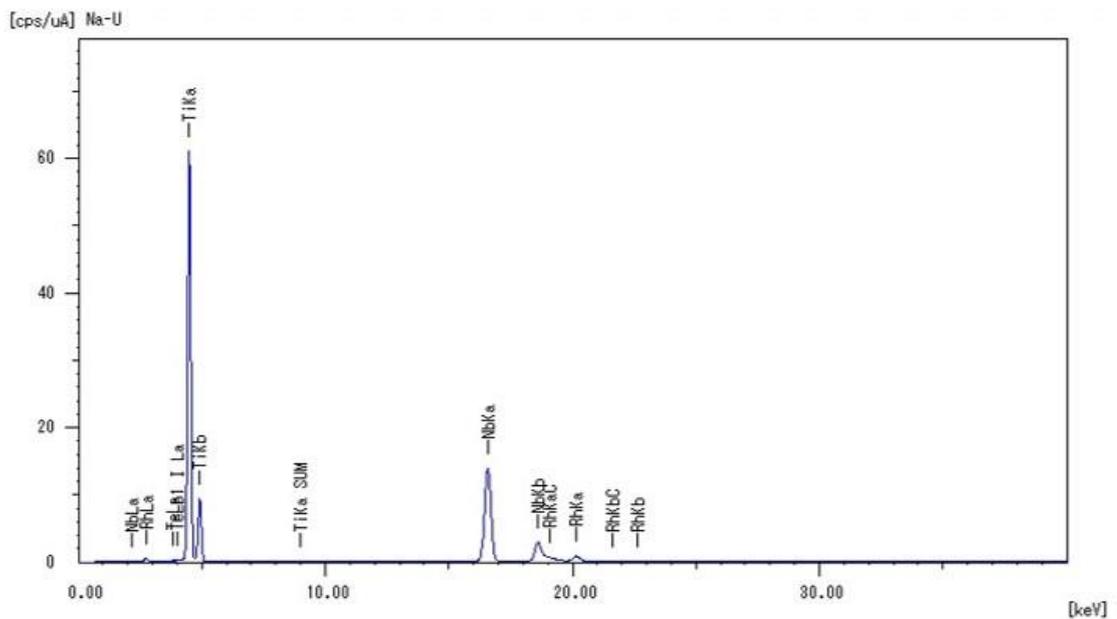


Fig 4.14 再生後後の触媒の EDX スペクトル

## 第5章 触媒再生の条件依存性の検討

以上の検討を基に、超臨界水酸化は超臨界水中の反応において析出炭素で劣化した触媒の再生法として有望と考えられる。本章では、再生法に関する条件依存性について詳細な検討を行った。

### 5.1 時間依存性に関する検討

4.1 節で行った再生実験の再生時間を変更し、再生時間の依存性について検討を行った。実験条件を以下に示す。

実験条件

反応温度：	400°C
反応圧力：	30 MPa
触媒充填量：	1.45 g
反応管入口過酸化水素水溶液濃度：	0.492 mol/L
過酸化水素水溶液濃度流速：	2.7 mL/min
<i>W/F</i> :	$5.37 \times 10^4 \text{ kg s / m}^3$
再生時間：	15 min, 30 min, 60 min

各再生時間における再生前後のグリセリン反応率の時間変化図を **Fig5.1** に示す。再生時間が 30 min と 60min の実験では、再生した後グリセリン反応率の初期値が新品と同様の値になった、また再生後のグリセリン反応率の変化挙動は 30 min と 60 min で同様であった。一方、再生時間が 15 min の実験では、再生後グリセリン反応率の初期値は 94.1 %であり、また再生後グリセリン反応率が **Fig 4.6** と近似で、直線的に減少するこ

とが観測された。

再生中 10 分ごとに回収液をサンプリングした、各時間における回収液の TOC 測定結果を **Table 5.1** に示す。再生初期(0 min から 5 min)各実験での回収液 TOC 濃度は 200 ppm くらいではらつきはあるものの再現性を確認し、また再生プロセスの進行とともに回収液中の TOC 濃度が減少したことと見られた。また再生時間が 30 min と 60min の実験では、再生プロセス最後の時点での TOC 濃度が 0 ppm であり、再生時間が 15 min の場合 11.42 ppm であることを確認した。

触媒を 30 min 再生した後の様子を **Fig 5.2** に示す、新品触媒(**Fig 3.7**)と 60 min 再生した触媒(**Fig 4.4**)と同様に、白色であった。一方、**Fig 5.3** に触媒を 15 min 再生した後の様子を示すが、触媒に灰色の顆粒があることを確認した。マッフル炉にて処理後の触媒の重量減少率を **Table 2.1** に示す、30 min と 60 min で再生後の触媒は同様に 0.14 wt%であり、15 min で再生した触媒が 0.46 wt%であることを確認した。

なお、各実験における二回目反応後の触媒への析出炭素担持率を **Table 2.1** に示す。再生時間 60 min の実験では二回目の反応後触媒の重量減少率は 2.44 wt%であり、再生時間 30 min 実験が 4.15 wt%であり、再生時間 15 min の実験が 4.24 wt%であることを求めた。この結果より、再生時間が長いほど、二回目の反応の析出炭素担持量が少ないことが示された。ただ、新品の触媒使用後の重量減少率は 3.85 wt %で、グリセリン反応率の変化より 60 min 再生後の反応における触媒がより劣化していることが示されたため、その時触媒に重量減少率が 2.44 wt%である結果に関しては再検討の必要があると考えられる。焼成に用いた触媒の量が少ないため、誤差とも考えられる。

これらの知見より、15 min で再生した触媒により多くの析出炭素が残存し、再生が不十分であることを明らかにした。再生不十分の場合、再生後の初期反応率が低くなり、再生後の反応における触媒の劣化速度が速いこと、また析出炭素量が増加することがわかった。これらのことより、再生の流速が一定の場合、再生効果は時間に依存してい

ると考えられる。

## 5.2 供給酸素量依存性に関する検討

本研究の再生プロセスは、反応管に酸素を供給して、炭素を酸化させる反応により析出炭素を除去する再生法と考えられる。大気中の炭素酸化では、通常 (5.1)の反応式による酸化され、温度を上げると (5.2)の式による酸化される。なお、600℃未満の超臨界水中では(5.1)が主な反応経路である[59,60]。



また、本研究の条件における、過酸化水素が予熱部により分解し、反応管入口に到達した時で酸素となっていると考えられる。



**Table 2.1** に示す析出炭素担持率より、1.45 g の触媒を充填した場合、析出炭素量は 0.0558 g と求められる。(5.1)の式より、その分の炭素を除去するには 0.149 g の酸素が必要であり、また(5.3)式より 0.00233 mol の過酸化水素が必要である。5.1 節の各再生実験で供給した過酸化水素の量を **Table 5.2** に示す。15 min 再生実験では、供給した過酸化水素の量は 0.0199 mol であるため、炭素を除去するには十分の量と考えられるが、実際に再生が不十分であることが示された。したがって、酸素提供量に関する検討が必要と考えられる。再生中の過酸化水素水溶液の流速を 2 倍に変更し、再生中 5.1 節の 30 min 再生実験と同じ酸素量を供給することより検討を行った。実験条件を以下に示す。

実験条件

反応温度：	400°C
反応圧力：	30 MPa
触媒充填量：	1.45 g
反応管入口過酸化水素水溶液濃度：	0.492 mol/L
過酸化水素水溶液濃度流速：	5.4 mL/min
<i>W/F</i> :	$2.68 \times 10^4$ kg s /m <sup>3</sup>
再生時間：	15min

結果を Fig 5.4 に示す。流速を 2 倍に変更することで、15 min の再生でも、再生後のグリセリン反応率変の挙動が 5.1 節で検討した 30 min 再生実験と同様なり、再生プロセスは酸素供給量の寄与が大きいと考えられる。なお本研究の条件より、触媒に付着した炭素を十分除去するには、炭素と酸素の反応より計算した値の 17.1 倍以上の酸素量が必要と考えられる。

**Table 5.1 各再生実験の回収液の TOC 測定結果**

Regeneration time (min)	Regeneration with 15 min	Regeneration with 30 min	Regeneration with 60 min
0-5	205	240.8	229.1
5-10	67.24	104.4	108.8
10-15	11.42	25.68	27.59
15-20	-	2.112	4.501
20-25	-	1.842	0
25-30	-	0	0
30-35	-	-	0
35-40	-	-	0
40-45	-	-	0
45-50	-	-	0
50-55	-	-	0
55-60	-	-	0

**Table 5.2 各再生実験で供給した過酸化水素の量**

Regeneration time (min)	Supplied hydrogen peroxide (mol)
15	0.0199
30	0.0399
60	0.0797

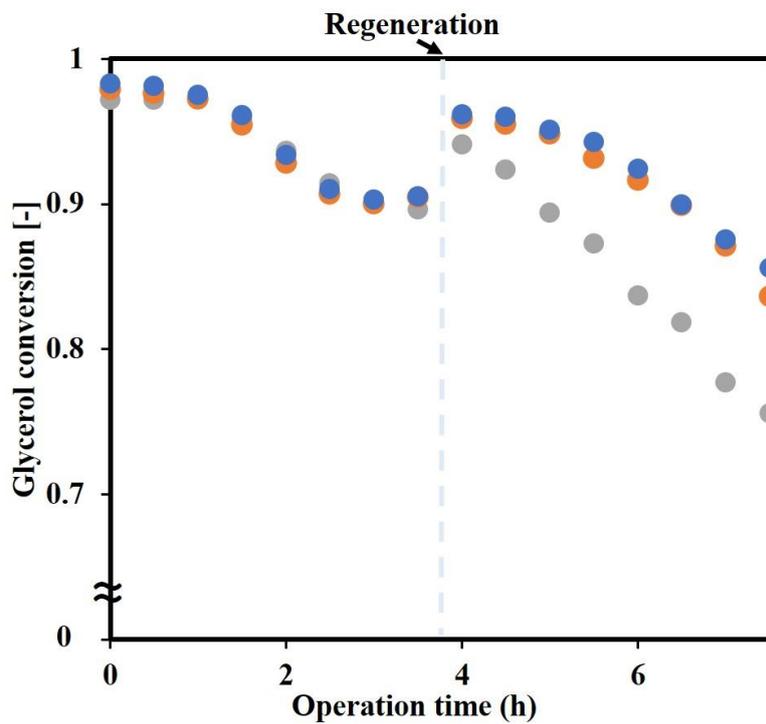


Fig 5.1 各再生時間における再生前後のグリセリン反応率の時間変化

- : Regeneration with 60 min ; ● : Regeneration with 30 min ;
- : Regeneration with 15 min



Fig 5.2 30 min 再生後の触媒の外観図



Fig 5.3 15 min 再生後の触媒の外観図

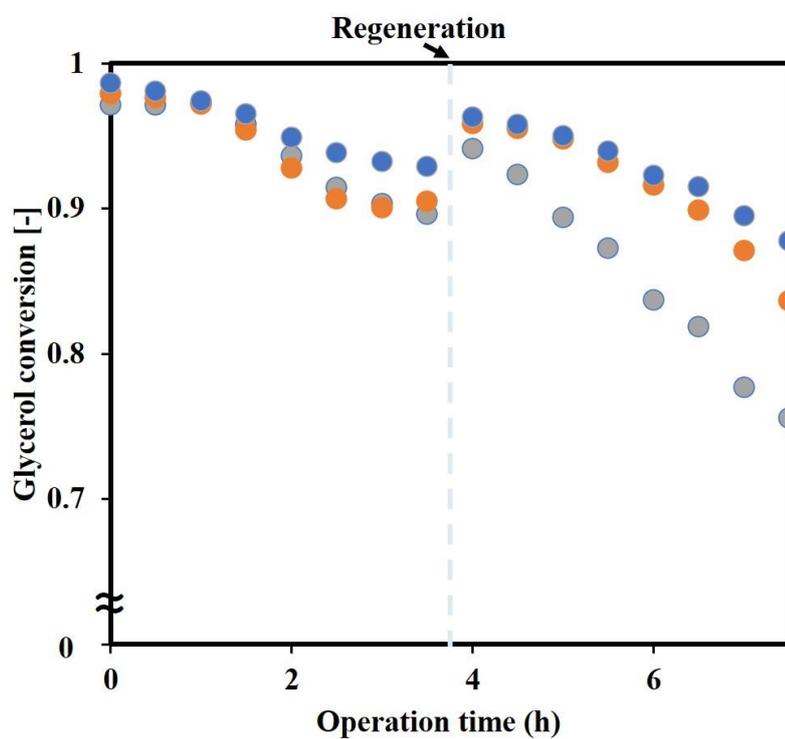


Fig 5.4 各再生流速における再生前後のグリセリン反応率の時間変化

● : Regeneration with 15 min(5.4 ml/min) ; ● : Regeneration with 30 min(2.7 ml/min) ;

● : Regeneration with 15 min(2.7 ml/min)

## 第6章 結言

本研究では超臨界水中のグリセリン脱水反応に用いた際に劣化した NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒を、超臨界水酸化反応によりその場再生する手法を開発し、また再生プロセスの条件依存性について詳細な検討を行った。

反応中のグリセリンの反応率を測定したところより、触媒の活性低下が見られた。反応後の触媒が黒に変色したことや、触媒を焼成した後の重量減少率が 3.85%であったことから、反応によって生成した析出炭素が触媒に付着したことを確認した。

送液ラインを切り替えることにより、反応時と同じ 400°C、30 MPa の条件により反応管に 0.492 mol/L 過酸化水素水溶液を 2.7 mL/min の流速で 60 min 流通した再生プロセスが、触媒の活性をその場回復出来ることが示された。再生後、触媒は白色であり、また重量減少率が減少したことから、触媒の再生は析出炭素の除去によると考えられる。

再生の条件依存性に関する検討では、再生中の流速が 2.7 mL/min の場合では、30 min 再生後と 60 min 再生後グリセリン反応率については同じ変化挙動が示された。15 min 再生実験では、再生直後のグリセリン反応率が低く、再生後に反応率が直線的に減少する挙動が見られた。15 min 再生した後の触媒に灰色顆粒があることや、マッフル炉による処理で求めた重量減少率が 30 min と 60 min で再生後の触媒より大きいことを確認したため、15 min 再生の場合には炭素が残存し、再生は不十分と考えられる。

再生プロセスが反応管中の炭素を完全酸化により除去する方法として、炭素と酸素の反応式より、再生中に必要な酸素量の見積もりを行った。その結果、2.7 mL/min の流速より 0.492 mol/L の過酸化水素水溶液を 15 min 流した再生プロセスは、十分な酸素量を供給していることが示されたため、再生と供給酸素量の関係について検討を行った。高流速(5.4 mL/min)で 15 min 再生した実験では、低流速(2.7 mL/min)で 30 min 再生した実験と同様な結果が示された。再生は酸素供給量に依存していると考えられる。また本研究

の条件で、析出炭素を除去するには炭素と酸素の反応式より計算した値の 17.1 倍以上の酸素量が必要と考えられる。

反応前後や再生後の各生成物の選択率が変化しなかったことより、反応および再生は触媒の選択性に影響を与えないと考えられる。また、XRD により反応と再生プロセスが触媒の結晶構造に影響しないことを確認した。EDX を用いた反応前後や再生直後の触媒の分析では、触媒の金属酸化物の組成が変化せず、反応および再生中触媒に活性成分が溶出しなないと考えられる。また、FTIR の測定結果より、再生後の触媒にカルボニル基が検出されなかったことは、析出炭素が除去されたことを示す。さらに再生後触媒の酸強度や酸量は変化が小さいことが分かった。

本研究の結果より、酸・塩基性質を持つ高温高圧水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ていることが示され、環境調和型溶媒である高温高圧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圧水中の反応への応用に期待が持たれる。

## 文献

- [1] H. Weingärtner, E.U. Franck, Supercritical water as a solvent, *Angewandte Chemie - International Edition*. 44 (2005) 2672–2692. <https://doi.org/10.1002/anie.200462468>.
- [2] P. Krammer, H. Vogel, Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*. 16 (2000) 189–206. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00032-7).
- [3] 今野里香, 羽山孝則, 森田晃章, 服部隼人, 会田桂子, 中村暁子, 陶究, 日秋俊彦, 触媒無添加の超臨界水中における1-ヘキセンの反応, *化学工学会 研究発表講演要旨集*. 2007f (2007) 380. <https://doi.org/10.11491/scej.2007f.0.380.0>.
- [4] X. Xu, M.J. Antal, D.G.M. Anderson, Mechanism and Temperature-Dependent Kinetics of the Dehydration of tert-Butyl Alcohol in Hot Compressed Liquid Water, 1997. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [5] T. Sato, G. Sekiguchi, T. Adschiri, K. Arai, Communication Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water, *Chem. Commun.* 2 (2001) 45. <https://doi.org/10.1039/b104184n>.
- [6] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T.M. Aida, H. Inomata, Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 1285–1290. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.05.007>.
- [7] S.A. Nolen, C.L. Liotta, C.A. Eckert, R. Gläser, The catalytic opportunities of near-critical water: a benign medium for conventionally acid and base catalyzed condensations for organic synthesis, (2003). <https://doi.org/10.1039/b308499j>.
- [8] C.M. Comisar, P.E. Savage, Kinetics of crossed aldol condensations in high-temperature water, (n.d.). <https://doi.org/10.1039/b314622g>.
- [9] L.U. Gron, J.E. LaCroix, C.J. Higgins, K.L. Steelman, A.S. Tinsley, Heck reactions in

- hydrothermal, sub-critical water: water density as an important reaction variable, *Tetrahedron Letters*. 42 (2001) 8555–8557. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01860-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01860-3).
- [10] K. Tanabe, W.F. Hölderich, Industrial application of solid acid–base catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 181 (1999) 399–434. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4).
- [11] L.L. Hegedus, R.W. McCabe, Catalyst Poisoning, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 6 (1980) 471–505. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65254-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65254-4).
- [12] C.H. Bartholomew, Mechanisms of Nickel Catalyst Poisoning, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 34 (1987) 81–104. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60352-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60352-9).
- [13] R.T.K. Baker, C.H. Bartholomew, D.B. Dadyburjor, Sintering and Redispersion: Mechanisms and Kinetics. *Stability of Supported Catalysts: Sintering and Redispersion*, (1991).
- [14] J. Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm, Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts, *Journal of Catalysis*. 48 (1977) 155–165. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90087-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90087-2).
- [15] D.L. Trimm, Catalyst design for reduced coking (review), *Applied Catalysis*. 5 (1983) 263–290. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80156-0](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80156-0).
- [16] J.L. Figueiredo, Carbon Formation and Gasification on Nickel., *NATO Advanced Study Institutes Series, Series E: Applied Sciences*. (1982) 45–63. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-7597-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7597-2_4).
- [17] D.L. Trimm, The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst, *Catalysis Reviews*. 16 (1977) 155–189. <https://doi.org/10.1080/03602457708079636>.
- [18] P.G. Menon, Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types, *Journal of*

Molecular Catalysis. 59 (1990) 207–220.

- [19] C.H. Bartholomew, Carbon deposition in steam reforming and methanation, *Catalysis Reviews Science and Engineering*. 24 (1982) 67–112.
- [20] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, John Wiley & Sons, 2011.
- [21] L.Y. Jia, A. Farouha, L. Pinard, S. Hedan, J.D. Comparot, A. Dufour, K. ben Tayeb, H. Vezin, C. Batiot-Dupeyrat, New routes for complete regeneration of coked zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*. 219 (2017) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.040>.
- [22] M. Lei, F. Lesage, M.A. Latifi, S. Tretjak, Modeling and parameter estimation of coke combustion kinetics in a glycerol catalytic conversion reactor, *Computer Aided Chemical Engineering*. 37 (2015) 335–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63578-5.50051-7>.
- [23] G.F. Froment, The modeling of catalyst deactivation by coke formation, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 68 (1991) 53–83. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62620-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62620-8).
- [24] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catalysis Today*. 52 (1999) 165–181. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7).
- [25] J.G.F. Ramos, J.M. Fusco, E.F. Sandes, M. Einsfeldt, M.J. Bampi, A new way to deal with thermal balance in fluid catalytic cracking process, *World Petroleum Congress Proceedings*. 3 (2000) 158–160.
- [26] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, Deactivation of FCC catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 292 (2008) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>.
- [27] I. v. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO<sub>x</sub> formation during FCC catalyst regeneration, *Applied Catalysis B: Environmental*. 59 (2005)

205–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.008>.

- [28] M.D.P. Sørensen, The establishment of a coke-burn kinetic model for zeolite catalysts, *Chemical Engineering Science*. 168 (2017) 465–479. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2017.05.014>.
- [29] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M.J. Antal, Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water, *Fuel*. 66 (1987) 1364–1371. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90183-9).
- [30] Y. Gong, Y. Guo, J.D. Sheehan, Z. Chen, S. Wang, Oxidative degradation of landfill leachate by catalysis of CeMnOx/TiO<sub>2</sub> in supercritical water: Mechanism and kinetic study, *Chemical Engineering Journal*. 331 (2018) 578–586. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.08.122>.
- [31] R.C. Crittenden, E.J. Parsons, Transformations of Cyclohexane Derivatives in Supercritical Water, 1994. <https://doi.org/10.1021/om00019a015>.
- [32] K. Tomita, Y. Oshima, Enhancement of the Catalytic Activity by an Ion Product of Sub-and Supercritical Water in the Catalytic Hydration of Propylene with Metal Oxide, (2004). <https://doi.org/10.1021/ie030805q>.
- [33] K. Tomita, S. Koda, Y. Oshima, KINETICS, CATALYSIS, AND REACTION ENGINEERING Catalytic Hydration of Propylene with MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Supercritical Water, (2002). <https://doi.org/10.1021/ie020012o>.
- [34] M. Akizuki, Y. Oshima, Effects of water density on acid-catalytic properties of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*. 84 (2013) 36–42. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2013.09.006>.
- [35] W. Jeon, C. Ban, G. Park, H.C. Woo, D.H. Kim, From chip-in-a-lab to lab-on-a-chip: towards a single handheld electronic system for multiple application-specific lab-on-a-chip

- (ASLOC), Cite This: Catal. Sci. Technol. 6 (2014) 1146.  
<https://doi.org/10.1039/c5cy00966a>.
- [36] W. Wang, L. Meng, J. Yu, F. Xie, Y. Huang, Enhanced hydrothermal conversion of caprolactam from waste monomer casting polyamide over H-Beta zeolite and its mechanism, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 125 (2017) 218–226.  
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.03.020>.
- [37] H. Xiong, H.N. Pham, A.K. Datye, Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables, *Green Chemistry*. 16 (2014) 4627–4643.  
<https://doi.org/10.1039/c4gc01152j>.
- [38] M. Akizuki, K. Sano, Y. Oshima, Effect of supercritical water on the stability of WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> and NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts during glycerol dehydration, *Journal of Supercritical Fluids*. 113 (2016) 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.027>.
- [39] P. Guerra, A. Zaker, P. Duan, A.R. Maag, G.A. Tompsett, A.B. Brown, K. Schmidt-Rohr, M.T. Timko, Analysis of coke formed during zeolite-catalyzed supercritical dodecane cracking: Effect of supercritical water, *Applied Catalysis A: General*. 590 (2020) 117330.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117330>.
- [40] A. Zaker, P. Guerra, Y. Wang, G.A. Tompsett, X. Huang, J.Q. Bond, M.T. Timko, Evidence of heterogeneous catalytic activity of ZSM-5 in supercritical water for dodecane cracking, *Catalysis Today*. 317 (2018) 2–11. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.05.056>.
- [41] A.R. Maag, G.A. Tompsett, J. Tam, C.A. Ang, G. Azimi, A.D. Carl, X. Huang, L.J. Smith, R.L. Grimm, J.Q. Bond, M.T. Timko, ZSM-5 decrystallization and dealumination in hot liquid water, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21 (2019) 17880–17892.  
<https://doi.org/10.1039/c9cp01490j>.
- [42] L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, The effect of supercritical isobutane regeneration on the

- nature of hydrocarbons deposited on a USY zeolite catalyst utilized for isobutane/butene alkylation, *Applied Catalysis A: General*. 275 (2004) 235–245.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.07.037>.
- [43] D.N. Thompson, D.M. Ginosar, K.C. Burch, Regeneration of a deactivated USY alkylation catalyst using supercritical isobutane, *Applied Catalysis A: General*. 279 (2005) 109–116.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.10.018>.
- [44] L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, K.C. Burch, Supercritical fluid removal of hydrocarbons adsorbed on wide-pore zeolite catalysts, *Journal of Catalysis*. 234 (2005) 328–339.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.027>.
- [45] 多賀透, 今村力造, アクロレインの重合, 繊維学会誌. 27 (1971) 433–438.
- [46] 盛岡良雄, 岡田重紀, 小杉宏子, 小林純一, 含浸法により多孔性担持体上に担持した触媒成分の分散状態, 日本化学会誌. 4 (1989) 653–659.
- [47] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties, in: *Catalysis Today*, Elsevier, 2012: pp. 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.025>.
- [48] T. Onfroy, O. v Manoilova, S.B. Bukallah, D.M. Hercules, G. Clet, M. Houalla, Surface structure and catalytic performance of niobium oxides supported on titania, (2006).  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.021>.
- [49] M. Akizuki, Y. Oshima, Acid catalytic properties of TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and NbOX/TiO<sub>2</sub> in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*. 141 (2018) 173–181.  
<https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2017.12.009>.
- [50] 佐野恵二, 高温高压水中の固体酸触媒反応における触媒活性変化の評価, (n.d.).
- [51] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, *Catalysis Communications*. 8 (2007) 1349–1353.

<https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2006.12.006>.

- [52] M. Akizuki, Y. Oshima, Kinetics of glycerol dehydration with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in supercritical water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51 (2012) 12253–12257. <https://doi.org/10.1021/ie301823f>.
- [53] H. Jin, X. Zhao, X. Su, C. Zhu, C. Cao, L. Guo, Supercritical water synthesis of bimetallic catalyst and its application in hydrogen production by furfural gasification in supercritical water, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 4943–4950. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.10.096>.
- [54] L. Qian, Y. Zhao, S. Sun, H. Che, H. Chen, D. Wang, Chemical/physical properties of char during devolatilization in inert and reducing conditions, *Fuel Processing Technology*. 118 (2014) 327–334. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2013.09.012>.
- [55] Y. Zhao, D. Feng, Y. Zhang, Y. Huang, S. Sun, Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar, *Fuel Processing Technology*. 141 (2016) 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2015.06.029>.
- [56] S. Geroge, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 2001. <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1238>.
- [57] E. Croiset, S.F. Rice, R.G. Hanush, Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water, *AIChE Journal*. 43 (1997) 2343–2352. <https://doi.org/10.1002/aic.690430919>.
- [58] J.N. Jocz, L.T. Thompson, P.E. Savage, Catalyst Oxidation and Dissolution in Supercritical Water, *Chemistry of Materials*. 30 (2018) 1218–1229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03713>.
- [59] M.H. Back, 1996 Clara Benson Award Lecture the kinetics of the reaction of carbon with oxygen, *Canadian Journal of Chemistry*. 75 (1997) 249–257. <https://doi.org/10.1139/v97->

028.

- [60] S. Koda, Oxidation reactions of solid carbonaceous and resinous substances in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*. 47 (2009) 400–406.  
<https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2008.08.006>.

## 謝辞

本修士論文は東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻秋月研究室において、2019年9月から2021年7月までの2年間に行った研究成果をまとめたものです。2年間の研究生活および3年間の留学生活、多数の方々にお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

指導教員の秋月信先生には、ゼミ以外でも何度もディスカッションなどを通じて研究の方針やデータの解釈について様々なご指摘やご指導を頂きました。また、反応装置や分析装置の使い方などの基礎的なところから、文章や図の表現方などの細かいところまでたくさんのことを詳細に丁寧にご指導いただきました。また、自分の未熟練な日本語をいつも理解して下さい、ありがとうございます。秋月先生のご指摘があったからこそ、こうして修士論文として成果をまとめることができました。進路に悩んでいた時、親身になって相談にのってくださり、たくさんの助言を頂きました。心より深く感謝申し上げます。

大島先生には、研究生時の指導教員であり、初めて研究室に来た際に先生が熱心にお話ししてくださり、ありがとうございます。また修士の時、ゼミで本質を突くご指導やご指摘を頂きました。大島先生の言葉のおかげで、研究の面白さを知り、2年間の研究生活が知的好奇心を満たされるようにすごせることができました。厚く御礼申し上げます。

副査である布浦鉄兵先生には、中間発表の前の面談を通じて研究方針について様々なアドバイスをいただきました。また、最終発表の前に、実験結果一つずつご丁寧に確認して下さい、自分の理解も深まりました。深く感謝申し上げます。

本研究では、環境安全センター柏支所のEDXをお借りいたしました。環境安全センターの澤井理先生には分析方法などをご指導いただきました、ありがとうございます。環境システム学専攻戸野倉室のFTIRをお借りいたしました、戸野倉賢一先生には、使用させていただき、ありがとうございます。東京大学物性研究所 X線測定室の矢島先生には、XRDの使用方法を丁寧にご指導いただきました、ありがとうございます。

大島研究室のスタッフの根津友紀子さん、主原愛さんには、ゼミ中たくさんコメントを頂きました、また進路について相談にのってください、心より感謝申し上げます。秘書の中村聡子さんには、研究室の生活面で多くのご支援をいただきました。昨年卒業された、張瑞子さん、外野圭太さん、島田綾子さん、飯塚啓太郎さん、吉本一貴さん、同期の徐さんには、研究方針について相談に乗っていただき、研究室で快適に生活が送れるように様々な面でサポートして頂きました。皆様に感謝申し上げます。秋月研究室の Anna Legaspi さん、LI FEI さん、LI XUE さんには実験結果の議論やデータの解析する時アドバイスを頂きました、WANG YONGXU さんには SEM を用いた測定を代理で行ってくださいました。ありがとうございます。3年間たくさんの方からお世話になっておりました、ここに名前を書ききれなかった方皆様にも感謝申し上げます。

最後に、いつ何時も私の意志を尊重し、研究生生活を温かく見守り、支えてくれた両親、祖父母に心より感謝申し上げます。

2021年7月

CHEN WENJING