

# 塩基性分子の吸着挙動の解析を通じた高温高压水中の固体触媒の酸性質の解明

2017年3月修了予定 環境システム学専攻 47-156657 井上拓紀

指導教員: 大島 義人 教授

キーワード: 高温高压水、固体触媒、酸性質

## 1. 緒言

固体触媒反応は、反応物が固体触媒の活性点に吸着し、固体触媒表面上で反応を行い、生成物が脱離するという過程を含んでいる。これらの過程には、固体触媒の活性点の量や、活性点の種類、活性点の強度という表面性質が関係しており、活性点の量が増加にすることによって吸着の速度は上昇し、活性点の種類が変化することにより生成物選択性が変化、活性点の強度が上昇することで反応速度や生成物を変化させる。これらの性質により、固体触媒は様々な反応場で目的生成物の収率向上を目的として利用されている。

高温高压水とは、超臨界や亜臨界の水のことを指し、温度や圧力の制御により、密度や誘電率、イオン積といった物性を連続的に変化させることができる。その高温高压水中でも同様に固体触媒を用いた反応が行われ、固体触媒を添加することで反応が促進されるという報告もされている[1]。また、高温高压水中で固体触媒を用いると、固体触媒反応を制御する活性点の量と活性点の種類が高温高压水の物性の影響を受け変化することが報告されている。モデル反応の反応速度論的解析を用いた既往の報告では、高温高压水のイオン積の影響を受け、固体酸触媒の活性点の量が増加するという報告[2]や、水密度の増加に伴い、活性点の種類がルイス酸からブレンステッド酸に変化するという報告[3]があり、圧力や温度を制御することで固体触媒表面の性質が変化する可能性が示唆されている。しかしこれらの報告は、固体触媒の表面性質への高温高压水の影響と反応系への高温高压水の影響を両方含んでおり、それらを分離して評価することが、より高度な反応制御に必要であると考えられる。そこで、高温高压水中にて固体触媒が示す活性点の量や活性点の種類を定量的に評価する必要があるが、高温高压水中で固体触媒が示す表面性質を測定する手法はなく、新たに開発する必要がある。固体触媒への吸着現象を利用したキャラクタリゼーション手法には、NH<sub>3</sub>-TPD や Pyridine-IR、BET など様々なものがあり、吸着現象を解明することで、固体触媒の様々な表面性質を評価している。また、その評価された表面性質を用いて反応を予測することも可能であり、高温高压水中の固体触媒への吸着現象も同様に解明することが重要であると考えられる。これまでに、常温常圧の水における固体触媒の表面性質の評価手法として、塩基性分子を水中で固体酸触媒に吸着する手法が報告[4]されており、同様の手法を高温高压条件に適用できれば、高温高压水中の固体触媒の吸着現象を解明することができ、固体触媒の表面性質を評価することで、高度な固体触媒反応の制御につながると期待される。

## 2. 研究目的

本研究では、固体酸触媒を用いて、高温高压水が固体触媒の表面性質へ与える影響を解明

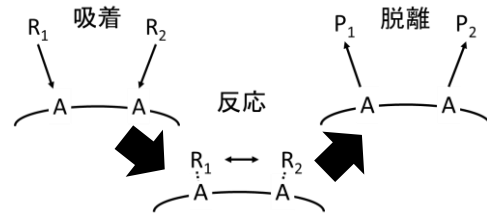


図1 固体触媒反応 scheme(A:活性点 R:反応物 P:生成物)

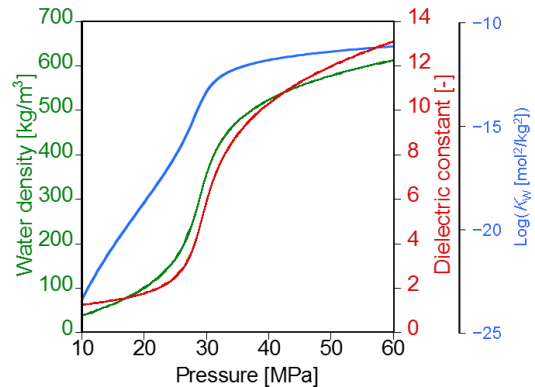


図2 水物性の圧力依存性(400°C)

することを目的とする。固体酸触媒の活性点(酸点)へ塩基性分子が吸着する現象を利用し、高温高压水中で固体触媒が示す酸点の量を定量した。両酸点へ吸着する塩基性分子(ピリジン)と、立体障害によりブレンステッド酸点に選択的に吸着[5]する塩基性分子(ルチジン)を使用することにより、固体触媒表面のそれぞれの酸種の量を定量した。また、圧力を制御することで水の物性を変化させ、高温高压水の物性の影響を評価した。

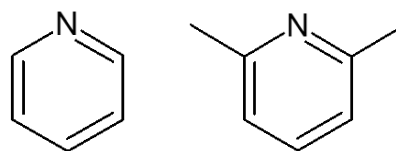


図3 吸着物質の構造(左)ピリジン (右)ルチジン

### 3. 実験方法

図3の循環型吸着実験装置を用いて実験を行った。触媒管はSUS316製、外径1/4 inch、管厚1.65 mm、長さ3.1 cm、流路はSUS316製、外径1/16 inch、管厚0.5 mmの管を使用した。循環する塩基水溶液の濃度をUV detectorで測定し、吸着による塩基性分子の濃度変化から固体触媒の酸量を定量する。本実験では、TiO<sub>2</sub>上にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を担持した触媒(NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>)を0.209 g触媒管に充填し、塩基性分子にはピリジンとルチジンを用いた。

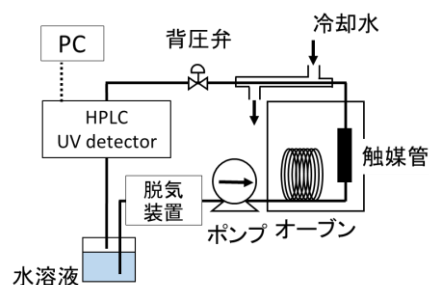


図4 循環型吸着実験装置の概略図

具体的にはまず、蒸留水のみで1 mL min<sup>-1</sup>で装置内を循環させ、昇圧・昇温を行い、触媒管内を高温高压水で満たす。その後、流路内に塩基水溶液を加え、塩基分子を高温高压水中で固体触媒に吸着させる。吸着平衡に達した時のUV detectorの検出強度から、循環している塩基水溶液の濃度を求め、吸着せずに循環している塩基性分子の物質量を算出する。加えた塩基性分子の物質量と吸着していない塩基性分子の物質量から、固体触媒に吸着した塩基性分子の物質量を求める。

### 4. 実験結果

#### 4.1 循環型吸着実験装置の開発

高温高压水中における固体触媒の表面性質を評価するため、図4の回路型吸着実験装置を作成した。この装置は、回路にすることにより、疑似的な閉鎖系を作り、流路を循環する塩基の物質量を減少させることは固体触媒への吸着しかない系を構築している。また、高温高压水中の固体触媒の表面性質を評価するために、この装置を用いて高温高压水中の固体触媒への塩基性分子の吸着量が定量できるか検討を行った。実際に圧力40 MPa、温度

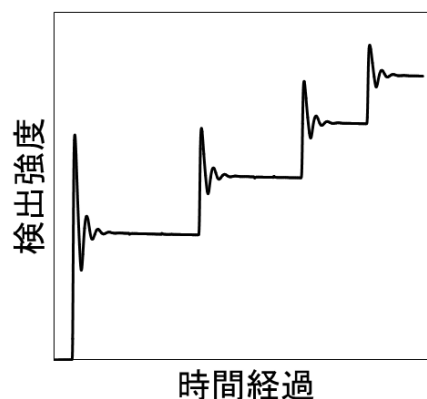


図5 検出強度の挙動(25 MPa,250°C)

250°Cでピリジン吸着量の濃度依存性の実験を行った時の検出強度の挙動の例を図4に示す。ピリジン水溶液を加える度に検出強度が増していることが分かる。また、UV detectorの検出強度は Lambert-Beer 則に従うため濃度に比例し、検出強度から濃度を算出することができる。濃度と循環水量から循環しているピリジンの物質量を算出し、加えたピリジンの物質量から除算することで、吸着量を定量した。定量結果は図6に示す。グラフから分かる通り、高温高压水中でも固体触媒にピリジンが吸着することを確認した。このことから、固体触媒表面の活性点を定量的に評価できる可能性が示された。

#### 4.2 吸着量の濃度依存性

この装置を用いて、圧力を変化させて高温高压水の物性の影響を検討する実験を行った。温度は250°C、圧力25、40、60 MPaでそれぞれピリジン吸着量の濃度依存性の実験を行っ

た。その結果を図 6 に示す。吸着等温線はすべて下に凸の形をとった。

IUPAC の吸着等温線の分類によると、ピリジンがバルク中に存在するほうが安定であり、ピリジンと固体触媒の酸点との相互作用が弱いということが分かる。しかし、ピリジン分子上の N 原子は非共有電子対を持っているため、分子の極性の指標となる双極子モーメントは水分子よりもピリジンが大きく、水分子よりも固体触媒の酸点との相互作用は強いはずである。すなわち、ピリジンが水分子と溶媒和することにより、バルク中の安定性が増加したということが考えられる。

また、40 MPa の吸着量と 60 MPa における吸着量はほぼ一致している。高温高压水のバルク物性は 40 MPa と 60 MPa でも変化しているので、高温高压水中の固体酸触媒への吸着現象には高温高压水のバルク物性以外の影響があると考えられる。

固体触媒とピリジンの相互作用を弱める効果として、固体触媒の表面近傍に存在する水分子の水素結合ネットワークが考えられる。表面近傍の水分子が活性点に吸着することにより安定化し、その安定化した水分子が固体触媒表面近傍上に水素結合のネットワークを構成することで、ピリジンの固体触媒への吸着を阻害しているということが考えられる。高温高压水中の水素結合ネットワークが圧力の増加に伴って強固になるという報告[6]がされており、固体触媒の表面近傍でも水素結合ネットワークが強固になることでピリジンの固体触媒への吸着を阻害していると考えられる。また、40 MPa と 60 MPa の吸着量が等しくなった理由としては、圧力の増加に伴った固体触媒表面近傍の水素結合ネットワークは、固体触媒表面の活性点ほとんど全てを覆いつくすまでは強化されるが、ある値までしか強化されないことが考えられる。固体触媒表面近傍の水分子が水素結合でピリジンの吸着を阻害し、その阻害効果はある水密度以上ではほとんど変化しないために、40 MPa と 60 MPa のピリジン吸着量が等しくなったと考える。

#### 4.3 高温高压水中で固体触媒が示す酸種

高温高压水中で固体触媒のそれぞれの活性点の種類を定量的に評価するための検討を行った。それぞれの酸種の量を求めるために、ブレンステッド酸にのみ吸着するルチジンと、両酸種に吸着するピリジンの吸着実験を固体触媒 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>、圧力 25 MPa、温度 250°C で行った。図 8 はそれぞれの塩基分子の吸着量の濃度依存性を示している。図 8 から、ピリジンとルチジンの吸着量がほとんど等しいことが分かり、高温高压水(25 MPa、250°C)中の固体触媒の活性点はほとんどがブレンステッド酸として機能することが示唆された。

また、高温高压水中の固体触媒の表面性質と、真空中で測定した固体触媒の表面性質を比較し、高温高压水の影響を解明するため、既存法の真空中でそれぞれの酸種の量を評価する手法であるピリジン-IR を測定した。図 9 は、上記で使用した固体触媒と同様の NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> を分析した結果である。ピリジン-IR とは、固体触媒の酸点にピリジンを吸着させ、ブレンステッド酸点に吸着したピリジンとルイス酸点に吸着したピリジンの検出波数が異なるこ

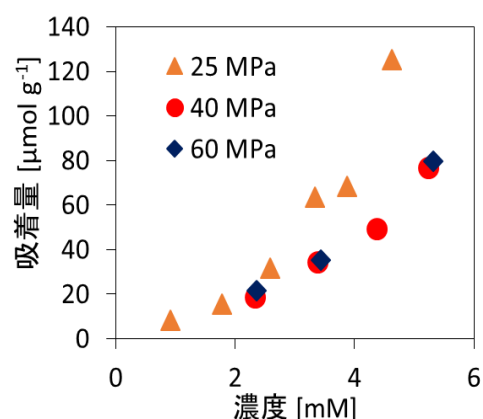


図 6 高温高压水中の NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> へのピリジン吸着量の濃度依存性(250°C)

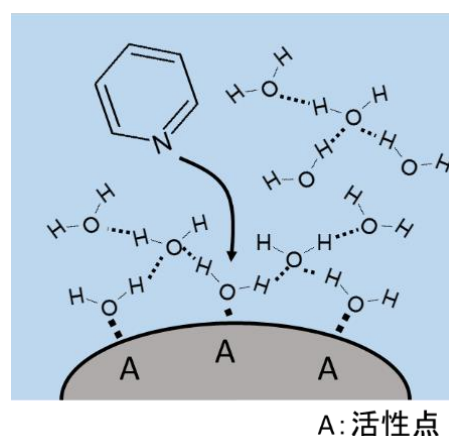


図 7 水素結合ネットワークによる吸着阻害

とを利用し、固体触媒表面のそれぞれの酸種の量を評価する手法である。約  $1450\text{ cm}^{-1}$  のピークがルイス酸点に吸着したピリジン由来のもので、約  $1540\text{ cm}^{-1}$  のピークがブレンステッド酸点に吸着したピリジン由来のもの[7]であることが分かっている。

図 8 から、高温高压水中の固体触媒のそれぞれの酸種の量を定量的に評価できる可能性が示唆された。高温高压水中の固体触媒の活性点はほとんどブレンステッド酸として働くということが分かり、また図 9 から、真空中の固体触媒の活性点はほとんどルイス酸として働くということが分かる。また、従来の方で、高温高压水中と同様に、ブレンステッド酸点が発現するような測定法を検討した。水蒸気で触媒の前処理をし、固体触媒表面上に水分子を存在させ、その水分子が活性点上で吸着解離することで、ほとんどルイス酸だった活性点がブレンステッド酸を示すようになることを考えた。水蒸気で前処理した固体触媒の IR スペクトルを図 10 に示す。水蒸気で前処理を行い、水分子を導入した結果、ブレンステッド酸点のピークを確認することができた。しかし、ルイス酸のピークが大きく残っており、高温高压水中の固体触媒とは異なる結果となった。水分子が存在するだけではブレンステッド酸を示すことはなく、高温高压水という場が、高温高压水中の触媒の表面性質に影響を与えているということが分かった。また、従来法では高温高压水中の触媒の表面性質を評価することはできず、循環型吸着実験装置を使うことの有用性を示すことができた。

## 5. 結言

高温高压水中で固体触媒の表面性質(酸点の量、それぞれの酸種の量)を定量する手法を提案し、その手法を用いて高温高压水中の固体触媒の表面性質の定量を行った。その結果、高温高压水中の吸着は、水分子の水素結合ネットワークによる吸着の阻害効果が存在する可能性が示唆された。また、ピリジンとルチジンの吸着量の定量結果から、高温高压水中の  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  の活性点はほとんどすべてがブレンステッド酸として機能していることが分かった。本研究によって提案された循環型吸着実験装置を使用して、様々な系について実験を行うことで、高温高压水中の吸着現象に対する知見が得られ、高温高压水中の固体触媒反応の高度な制御につながると考える。

<参考文献>

[1]M. Watanebe *et al.*, *appl. Catal.*, **219** (2001) 149–156[2]K. Tomita *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(2004) 2345-2348[3]M. Akizuki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids.*, **84**(2013) 36-42[4] Paolo Carniti *et al.*, *Catalysis Today*, **152**(2010) 42–47[5]H.A.Benesi, *J. Catal.*,**28**(1973)176 [6]M. Hoffmann *et al.*,*J. Am. Chem. Soc.*, **119**(1997) 3811-3817[7]田部浩三,触媒の働き,化学同人,1988

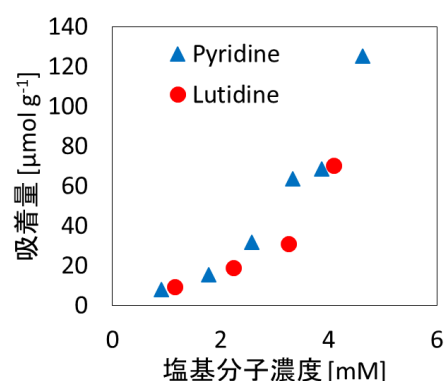


図 8 ピリジンとルチジンの吸着量濃度依存性(250°C、25 MPa)

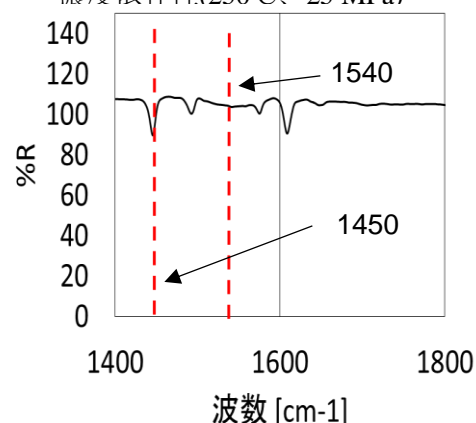


図 9 ピリジン-IR スペクトル(真空)

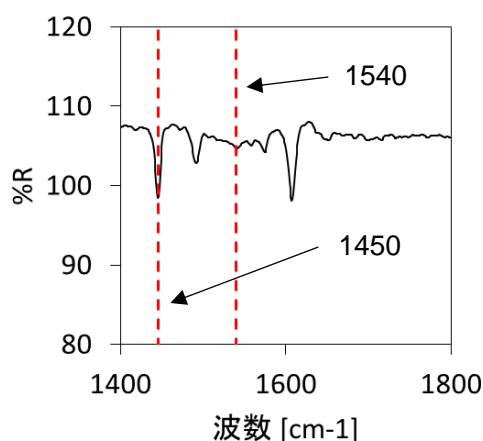


図 10  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  のピリジン-IR スペクトル(加湿後、真空)