

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

平成 28 年度

修士論文

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 2 月 23 日

指導教員 大島 義人 教授

47-156657

井上 拓紀

## 目次

|   |    |
|---|----|
| 1 章 緒言.....                             | 1  |
| 1.1 反応場としての高温高压水.....                   | 1  |
| 1.2 固体触媒の特徴.....                        | 6  |
| 1.3 高温高压水中の固体触媒反応.....                  | 9  |
| 1.4 従来の固体触媒の表面性質評価法.....                | 14 |
| 1.5 本研究の目的.....                         | 15 |
| 2 章 実験方法.....                           | 16 |
| 2.1 試薬.....                             | 16 |
| 2.2 実験操作.....                           | 16 |
| 2.2.1 循環型吸着実験装置の構成.....                 | 16 |
| 2.2.2 循環型吸着実験装置を用いた実験の操作手順.....         | 20 |
| 2.2.3 回分式実験装置の構成.....                   | 22 |
| 2.2.4 回分式実験装置を用いた実験の操作手順.....           | 25 |
| 2.2.5 流通式実験装置の構成.....                   | 25 |
| 2.2.6 流通型実験装置を用いた実験の操作手順.....           | 27 |
| 2.3 固体触媒の調製.....                        | 29 |
| 2.4 分析装置.....                           | 30 |
| 2.4.1 紫外可視分光光度計.....                    | 30 |
| 2.4.2 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ.....        | 30 |
| 2.4.3 窒素吸着法.....                        | 31 |
| 2.4.4 アンモニア昇温脱離.....                    | 31 |
| 2.4.5 赤外分光計.....                        | 31 |
| 3 章 高温高压水中の固体触媒が示す酸性質の評価手法の開発.....      | 32 |
| 3.1 吸着質の選択.....                         | 32 |
| 3.1.1 回分式実験装置を用いた着質の分解挙動.....           | 33 |
| 3.1.2 流通式実験装置を用いたピリジンの分解挙動.....         | 39 |
| 3.2 ピリジンのUV吸収スペクトル.....                 | 41 |
| 3.3 循環型吸着実験装置を使用した水中の固体触媒へのピリジン吸着の確認... | 46 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.1 実験手順.....                                   | 46 |
| 3.3.2 UV 検出器の検量線作成.....                           | 48 |
| 3.3.3 常温常圧における水中の固体触媒へのピリジンの吸着.....               | 50 |
| 4 章 高温高压水中の固体触媒へのピリジンの吸着.....                     | 53 |
| 4.1 高温高压水中で触媒に吸着するピリジン吸着量の濃度依存性.....              | 53 |
| 4.1.1 触媒のキャラクタリゼーション.....                         | 54 |
| 4.1.2 高温高压水中の触媒へ吸着するピリジンの吸着等温線.....               | 56 |
| 5 章 高温高压水中の固体触媒が示す酸種.....                         | 62 |
| 5.1 従来法による真空における固体触媒の表面性質評価.....                  | 62 |
| 5.1.1 Pyridine FT-IR を用いた固体酸触媒の酸性質測定.....         | 63 |
| 5.1.2 Pyridine FT-IR を用いた固体酸触媒の酸性質測定(水蒸気前処理)..... | 66 |
| 5.2 高温高压水中の固体触媒の酸種の評価.....                        | 72 |
| 5.2.1 ルチジンのUV吸収スペクトル.....                         | 72 |
| 5.2.2 ルチジンの吸着によるブレンステッド酸量の評価.....                 | 78 |
| 6 章 結言.....                                       | 83 |
| 6.1 まとめ.....                                      | 83 |
| 6.2 今後の展望.....                                    | 83 |
| <参考文献>.....                                       | 84 |
| 謝辞.....   | 85 |

# 1章 緒言

## 1.1 反応場としての高温高压水

水の相図を図 1.1 に示す。高温高压水とは、超臨界または亜臨界の水のことを指し、特徴として、温度や圧力の変化により、誘電率や密度、イオン積などの物性を連続的に変化させることがあげられる。これらの物性の変化を図 1.2 と図 1.3 に示す。また、臨界温度と臨界圧力を超えることにより超臨界という状態になると、液体とも気体ともいえない状態になる。この時の移動物性などを表 1.1[1]に示すが、液体と気体の中間の値をとり、気体のように拡散速度が非常に高い一方で、溶媒としても働かうという状態になる。これらは、温度と圧力が高いことにより、拡散力と凝集力が同程度になる[1]ことによって生じる現象である。常温常圧で水は、水分子に極性があることによって、水素結合ネットワークを形成するため、水分子同士が強固に結びつきあっており、極性の高い分子しか溶解することはできない。温度を上昇させることによって、この水素結合ネットワークを切断され気体の水となるが、圧力をかけることによって、凝集に向かう力が大きくなり、再度水素結合ネットワークを形成する。しかし、この水素結合ネットワークの形成に必要な凝集力は、温度の上昇と共に小さくなっていき、最終的には凝集力と拡散力が同程度になる。凝集力と拡散力が同程度となることで、高温高压の水は水素結合ネットワークが弱まり、誘電率の低下や密度の低下が起こる。

これらの物性の変化を利用して、様々な反応が行われる。誘電率が低下することにより、高温高压水には有機物が可溶になり、またイオン積が常温の水よりも大きくなることから、水のみでの触媒作用が期待[2]され、有機溶媒を使用しないクリーンな反応場として有機合成が行われる。誘電率が大きく変化することで、微粒子の合成も行われている。金属塩を溶解させた水溶液を、高温高压状態にすると、誘電率が減少するため、溶解できなくなり、金属が析出するという現象を利用して微粒子の合成を行っている。また、無極性の気体分子可溶になるため、水中での燃焼反応も行われている。高温高压水中に酸素を溶解させ、その酸素と反応させることで、燃焼反応が進行する。超臨界水中では、気体分子と反応物が相移動をする必要がないため、反応が急速に進行する。このように、高温高压水の物性が変化するという性質を利用して様々な反応が行われている。

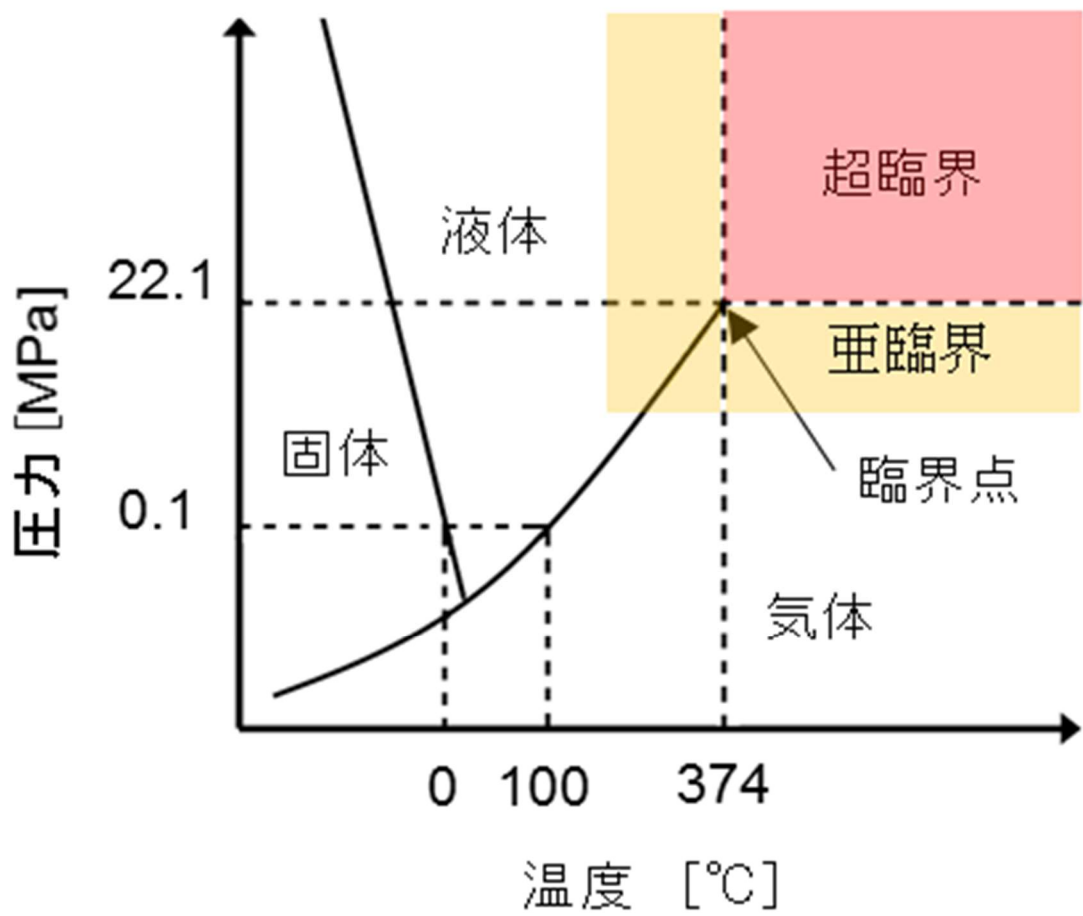


図 1.1 水の状態図

表 1.1 超臨界流体の移動物性[1]

| 物性  | 気体        | 超臨界流体  | 液体      |
|---|-----------|--------|---------|
| 拡散係数[ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] | 1000-4000 | 20-700 | 0.2-2   |
| 粘度[ $10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ]         | 1-3       | 1-9    | 200-300 |
| 動粘度[ $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]  | 100       | 1-10   | 10      |

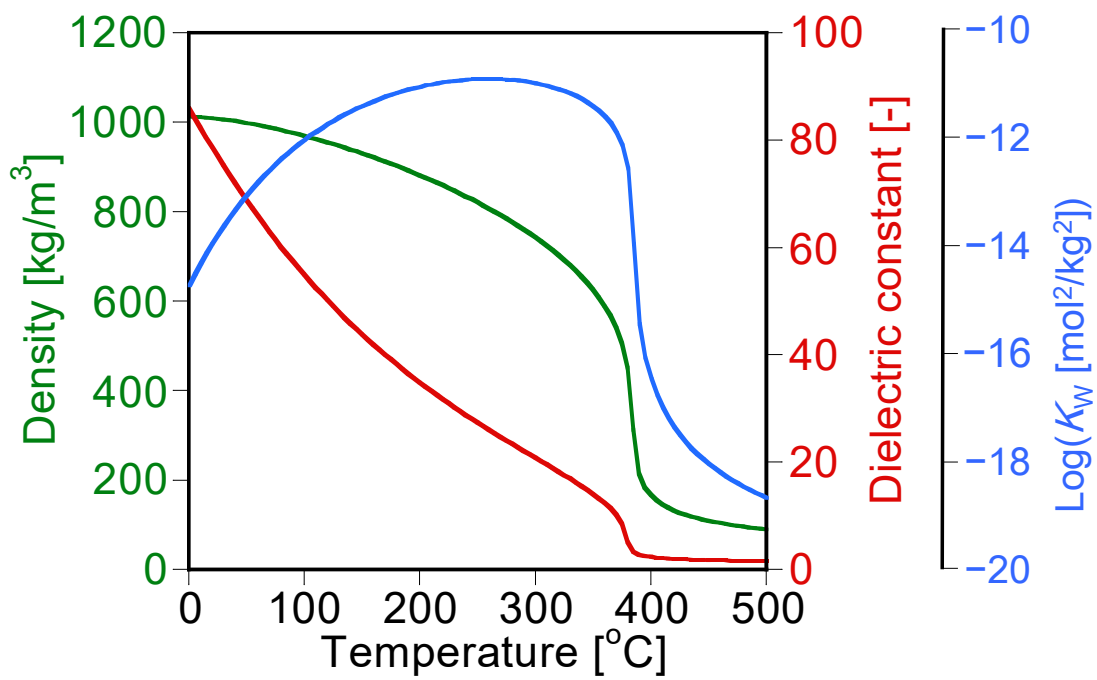


図 1.2 水物性の温度依存性(25 MPa)

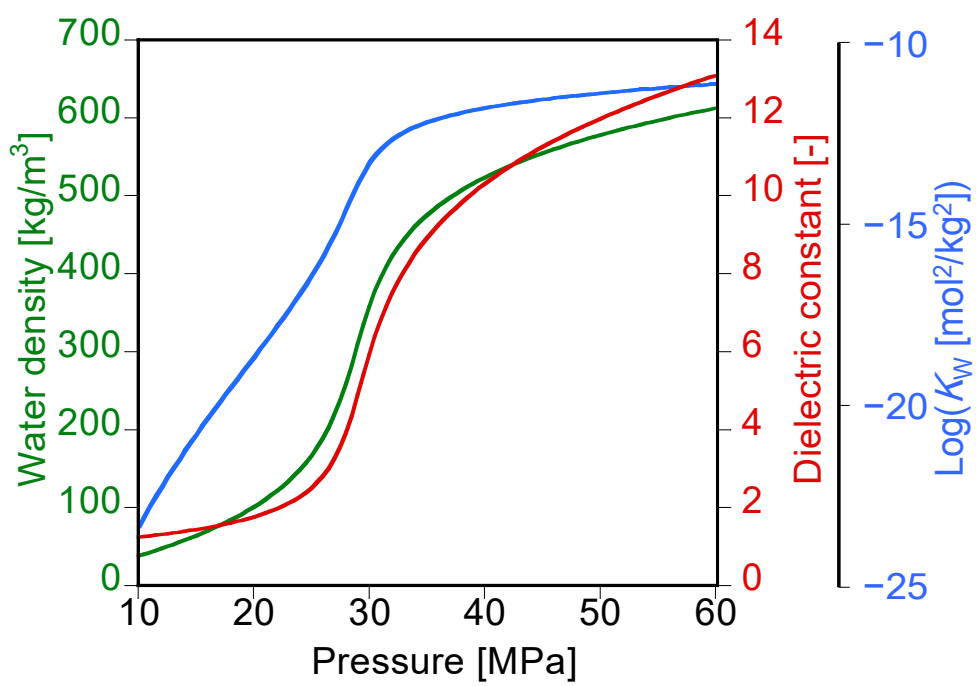


図 1.3 水物性の圧力依存性(400°C)

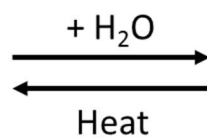
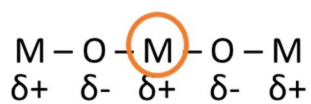


## 1.2 固体触媒の特徴

固体触媒は、液相中や気相中の反応で用いられ、触媒と反応物の相が同じでないことから、不均一触媒とも呼ばれる[3]。不均一系で用いられることから、均一系の触媒とは異なり、反応物との分離が非常に容易であり、繰り返し利用することが簡単[3]であるということが大きな特徴だと考える。固体触媒の活性点は反応器表面と接触することが少なく、反応器を腐食しないというメリット[3]もある。一方で、固体表面に存在する活性点に反応物が接触できない場合には、反応が進行しないし、接触するまでに非常に時間がかかる系では拡散律速となってしまう、反応が促進されとはいえず、反応場を無駄にとってしまうため邪魔な存在にもなりえる。固体触媒は、均一系の触媒と違って、触媒を包む環境によってもその性質が変化することがある。図 1.4 に示すように、金属酸化物の表面上では水分子が解離吸着[3]することにより、活性点はブレンステッド酸を示し、水分子が脱離すれば、活性点はルイス酸を示すことがある。このように、固体触媒では、均一系触媒では変化しない酸の種類が変化してしまうことがあり得る。活性の強度も均一系とは異なる性質を示す。均一系の触媒であれば、分子それぞれの活性の強度は一定であるのに対し、固体触媒ではその結晶構造の差異から、それぞれの活性点で強度が異なることがあり得る[3]。図 1.5 に示すのは、結晶の部位による活性点の強度が異なるパターン[3]を示している。

このように、固体触媒は均一系の触媒とは全く異なる活性を示し、均一系にはないメリットもあればデメリットも存在する。しかし、固体触媒は拡散が十分に早く移動律速にならない条件では、分離が容易であり、反応を促進し、反応器も腐食しないことから非常に有用なものであることには間違いない。

ルイス酸点(e-を受容)



ブレンステッド酸点(H<sup>+</sup>を供与)

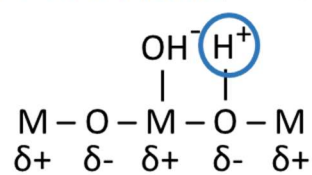


図 1.4 水分子の吸脱着による固体触媒活性点の変化

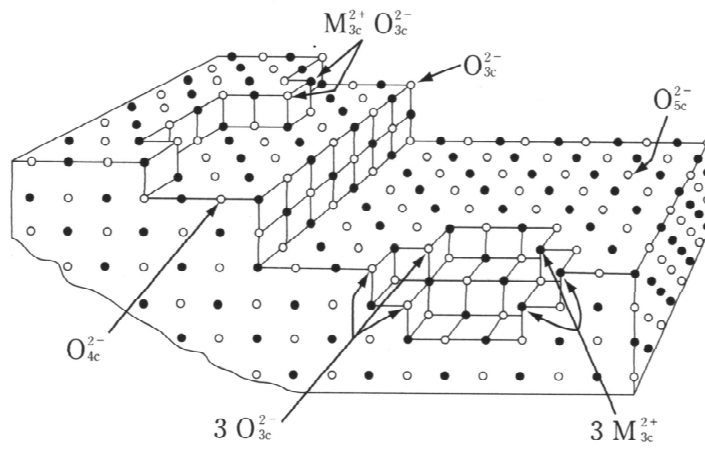


図 1.5 結晶構造の欠陥による活性点の強度変化[3]

### 1.3 高温高压水中の固体触媒反応

高温高压水中の反応に固体触媒を添加すると、反応が促進されるという報告[5]がある。高温高压水中の固体触媒反応として、加水分解反応[6][7]、脱水反応[8]、転移反応[9][10][11]、水和反応[12][13]などの検討が行われてきた。また、高温高压水中の固体触媒反応は圧力や温度を変化させることによって、異なった挙動を示すという報告[14][15][16]がある。この圧力や温度の変化によって異なった反応挙動を示す報告の中で、図 1.6 で示すように、反応の転化率が臨界点近傍で極値をとることや、図 1.7 や図 1.8 で示すように、生成物の選択性が変化したことが報告されている。これらの報告によると、高温高压水の物性が固体触媒の表面性質に影響を与えており、固体触媒の反応活性が変化していると考えられている。反応の転化率が臨界点近傍で変化したことに関しては、水のイオン積の上昇に伴って固体触媒表面の活性点の量が増加しているとし、理論的にも導き出している。また、図 1.9 で示すようにイオン積で反応速度係数を補正すると、アレニウスプロットが直線状になるということも報告されている。生成物の選択性が変化するという報告では、水の密度変化に伴い、固体触媒の活性点上で吸着解離する水分子が増えることにより、密度の高い条件では活性点がルイス酸からブレンステッド酸に変化すると考えている。

これらの報告から、高温高压水中の固体触媒反応には、高温高压水の物性が関わっているということが考えられ、高温高压水の物性を制御することによって、固体触媒の表面性質を制御し、反応を制御することが可能になると期待されている。上記の報告も固体触媒の表面性質が変化することを報告しているが、反応の速度係数や転化率で評価したものであり、固体触媒の表面性質だけでなく、反応への高温高压水の影響を含んでいる。固体触媒の表面性質への高温高压水の影響を評価する必要があるが、高温高压水中の固体触媒の表面性質を評価する手法はいまだになく、新しく開発する必要がある。

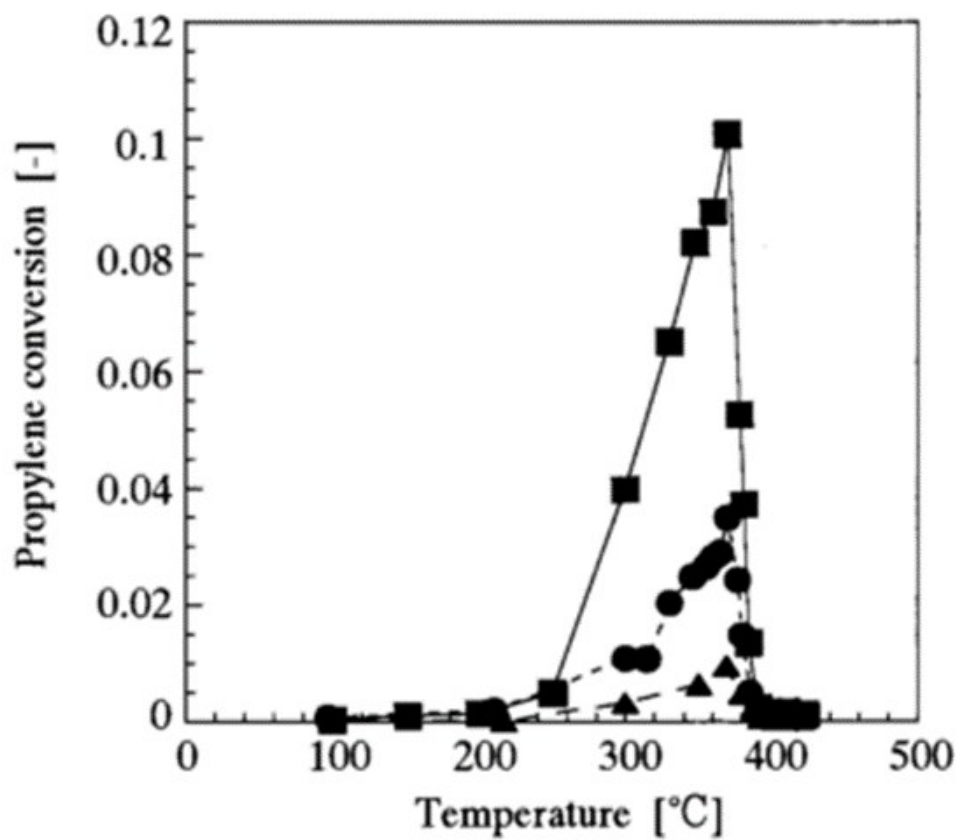


図 1.6 プロピレンの水和反応における転化率と温度の関係[14]  
(圧力 : 25.5 MPa)

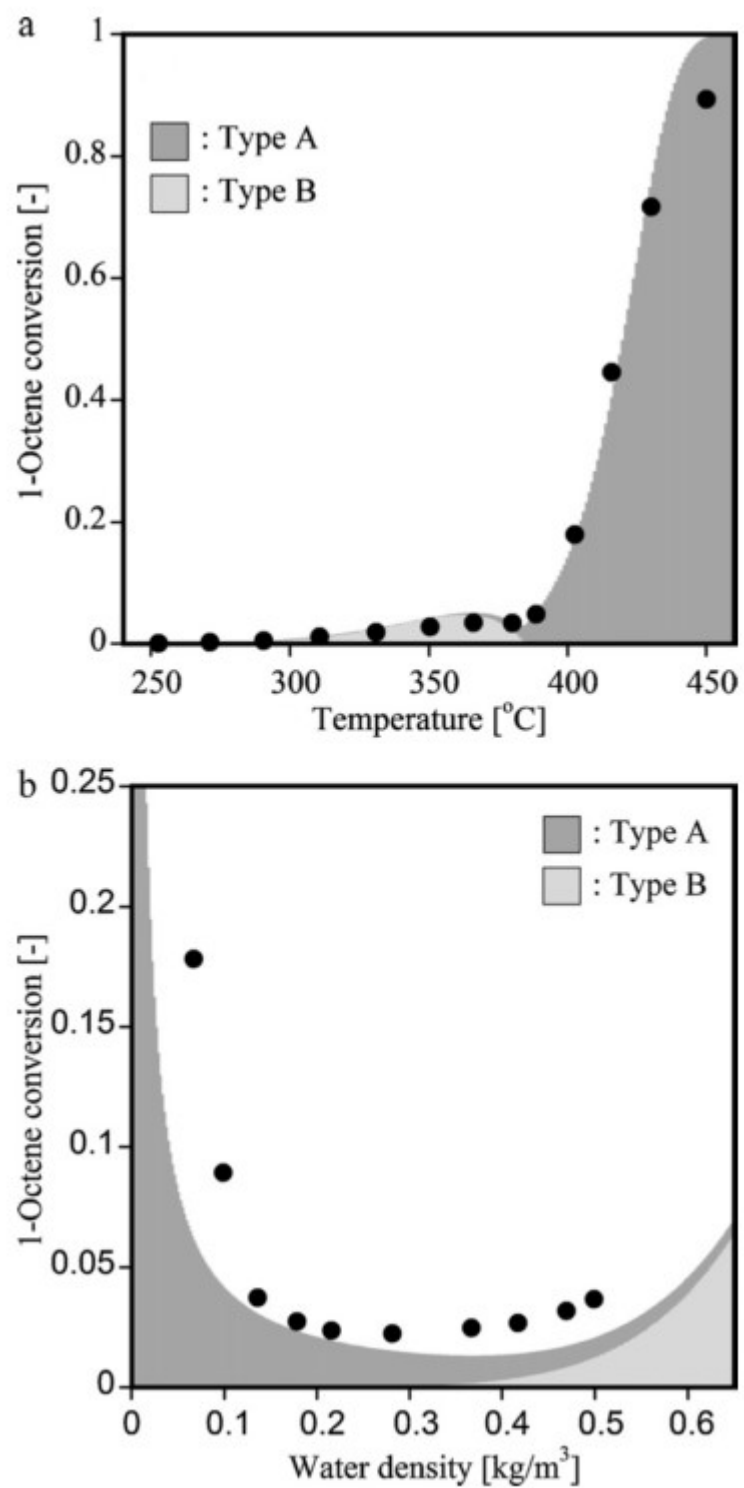


図 1.7 水物性の変化による 1-オクテンの転化率の変化[15]  
 (TypeA : ルイス酸 TypeB : ブレンステッド酸)

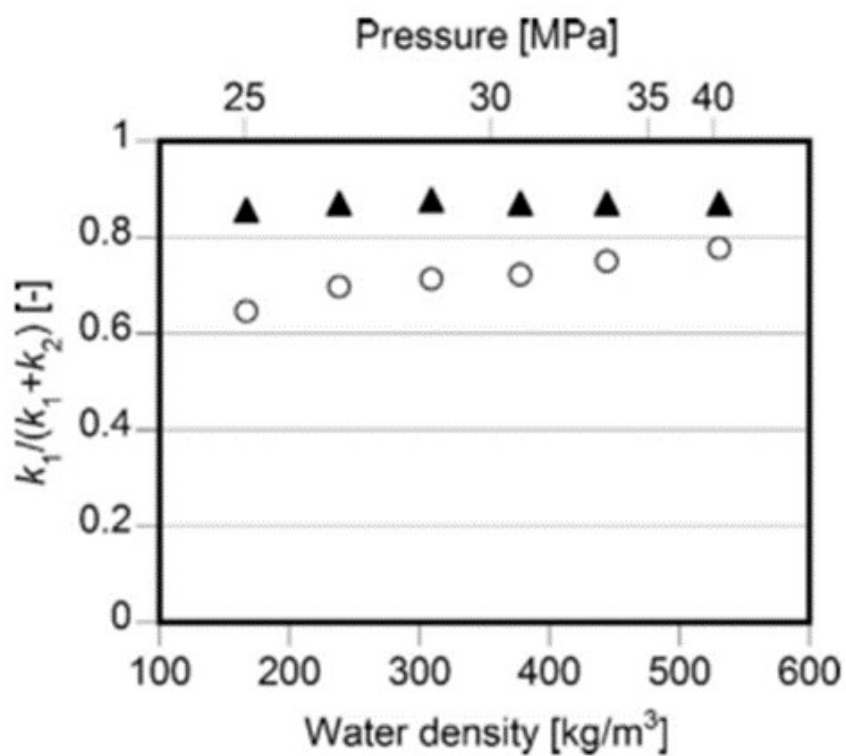


図 1.8 水物性の変化によるグリセリンの反応速度係数の変化[16]  
 ( $k_1$  : ブレンステッド酸で進行する反応の速度係数  $k_2$  : ルイス酸で進行する反応の速度係数)

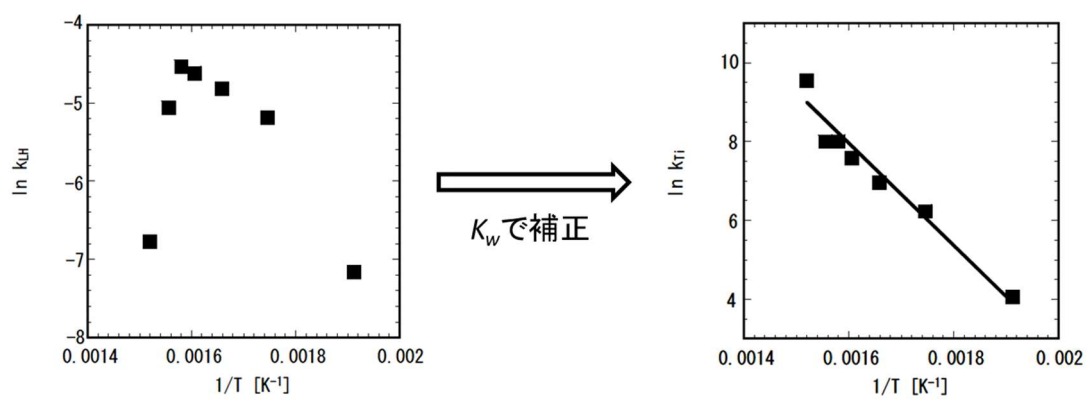


図 1.9 プロピレンの反応速度係数のアレニウスプロット[14]  
 (左：反応速度係数 右：イオン積で補正した反応速度係数)



## 1.4 従来の固体触媒の表面性質評価法

固体触媒の表面性質を評価する手法として、現在様々な手法[3]がある。その中でもよく用いられる手法に、 $\text{NH}_3$ -TPD、BET、Pyridine FT-IR、指示薬法などがある。これらの手法は、固体触媒の表面性質で重要な因子である、活性点の量、活性点の種類、活性点の強度[17]を測定する手法である。 $\text{NH}_3$ -TPD と指示薬法は、活性点の強度と活性点の量を評価する手法であり、Pyridine FT-IR は活性点の種類を評価する手法である。固体触媒の活性点の量は、比表面積当たりで評価を行うため、BET で得られる比表面積も非常に重要な因子である。固体触媒の単位面積当たりの活性点の量は、均一系触媒で濃度に相当するものであり、活性点の種類は均一系触媒の酸の種類に相当し、活性点の強度は均一系触媒の pH に相当するものである。均一系では、触媒の濃度が少なければ反応の速度は遅くなり、酸の種類を異なれば狙った反応が進行せず、酸の強さが弱い触媒であれば反応がまったく進行しないことになる。固体触媒でも同様で、活性点の量が少なければ反応は遅く、活性点の種類が異なれば反応の選択性が下がり、活性点の強度が下がれば反応が進行しない。よって、固体触媒反応を制御するためには、固体触媒の表面性質を測定し、目的の反応を進行させるための最適な触媒を選択することが重要である。

そして、これらの表面性質を評価する手法は全て、吸着現象を利用したものである。 $\text{NH}_3$ -TPD は活性点に吸着したアンモニアの量から活性点の量を評価し、アンモニアが脱離する温度から活性点の強度を評価する。BET は極低温で物理吸着させた窒素分子の量から、比表面積を評価する。Pyridine FT-IR は、活性点に吸着したピリジンの赤外吸収または反射スペクトルから活性点の種類を評価する。指示薬法は、酸触媒なら塩基と指示薬を滴下し、塩基分子を酸触媒に吸着させ、その指示薬の変色がおこる吸着量が、その指示薬が変色する酸度関数より強い活性点の量を評価する。吸着によって固体触媒の必要な性質を評価できることから、吸着による固体触媒の表面性質評価は重要であると考える。

また、これらの評価手法は真空中や不活性ガス中、無極性溶媒中で測定するものであり、水分子が存在する条件での測定は考えられていない。さらに、高温高压状態で測定することは難しく、高温高压水中の固体触媒の表面性質を評価するには、新しい評価手法を開発する必要があると考える。

## 1.5 本研究の目的

本章で、高温高压水中の固体触媒の表面性質は、高温高压水の物性が影響して変化すること、従来の固体触媒の表面性質を評価する手法ではそれらを明らかにすることは難しいことを述べた。また、従来の固体触媒の表面性質を評価する手法には吸着現象が多く用いられており、高温高压水中の固体触媒の表面性質も同様に吸着現象を利用することで明らかにできるのではないかと考えた。吸着現象を利用することで、固体触媒の表面性質への高温高压水の影響を評価することができれば、高温高压水中の固体触媒反応を高度に制御できる可能性がある。そのためには、吸着現象を利用した高温高压水中の固体触媒の表面性質を評価する手法を開発する必要がある。

本研究の目的は、吸着現象を利用した高温高压水中の固体触媒の表面性質を評価する手法を開発し、その手法を用いて固体触媒の表面性質への高温高压水の影響を評価することである。

## 2章 実験方法

### 2.1 試薬

実験で使用した試薬を以下に示す。

#### ・蒸留水

蒸留装置アクエリアス(RFD240HA ADVANTEC 製)にて精製した蒸留水を用いた

#### ・吸着物質

ピリジン 和光純薬工業製 試薬特級 純度 >99.5%

ルチジン SIGMA-ALDRICH 製 純度 >99%

2-フェニルエチルアミン 和光純薬工業製 純度 >98%

#### ・触媒調製

チタン酸化物(IV)アナターゼ型 和光純薬工業製 純度 99.9%

### 2.2 実験操作

吸着実験は循環型吸着実験装置を用いて行い、分解反応実験は管型流通式反応装置と回分式反応装置を用いて行った。実験装置の概要と実験手順を以下に示す。

#### 2.2.1 循環型吸着実験装置の構成

循環型吸着実験装置は、流路を回路にすることによって疑似的な閉鎖系を作り、吸着によってしか、循環している水溶液中の基質は減少しない装置になっている。また、回路内に HPLC UV-detector を接続することにより、吸着現象を観察することができる。高圧に耐えるために、流路は材質 SUS316、内径 0.5 mm、外径 1/16 inch のステンレス管を使用した。装置の概略図を図 2.1 に触媒管の概略図を図 2.2 に示す。

#### 装置の構成

脱気装置 島津製作所製 DEGASSER DGU-12A

高圧ポンプ 日本分光製 RHPLC ポンプ PU-4180

ヒーター 島津製作所製 ガスクロマトグラフ用オープン GC-14B

背圧弁 TESCO 製 高圧用背圧弁 26-1761-22-126

## 冷却器 SCINICS 製 Cool Circulator CH201

### 送液部

高圧で送液するため、高圧ポンプを使用した。また、ポンプに気体が入ると送液不良を起こすことや、液中の溶存酸素が吸着塩基分子を酸化することをふせぐために、ポンプの直前に脱気装置を接続した。

### 予熱部

触媒管に流入する溶液を高温状態にするために、予熱管をヒーター内部に設置した。予熱管は、内径 0.5 mm 外径 1/16 inch の SUS316 製の管を 5 m 使用した。

### 反応部

反応部は、固体触媒を充填した触媒管を接続した。触媒管は図 2.2 に示した構造をしている。構成としては、外径 1/4 inch 肉厚 1.24 mm の SUS316 製の管が約 3 cm で、その両端に SUS316 製で孔径 10  $\mu$ m のフィルターを設置してあり、触媒が流路をふさぐことがないように作成した。

### 冷却部

背圧弁の中のパッキンや検出器が熱に弱いため、冷却する必要があるため、冷却部を接続した。冷却部は 1/16 inch の流路の周囲を冷却水が流れるように 1/4 inch 管で覆った構造をしている。また、急速に冷却するために冷却水は流路内の流れ方向と並流にした。

### 検出部

循環している水溶液の濃度を算出するために検出器を接続した。本研究で使用した塩基分子は全て UV 吸収があるため、検出器を HPLC 用の UV 検出器にした。この検出器の検出強度は循環している水溶液の濃度に比例するため、循環している水溶液の濃度を求めることができる。

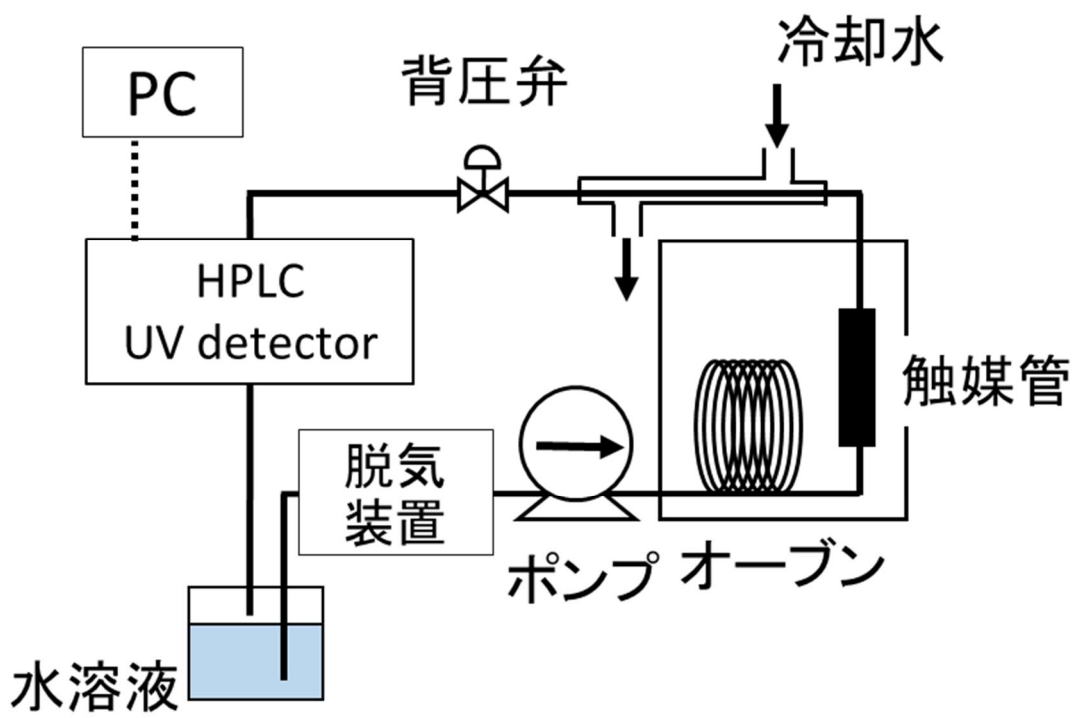


図 2.1 循環型吸着実験装置の概略図

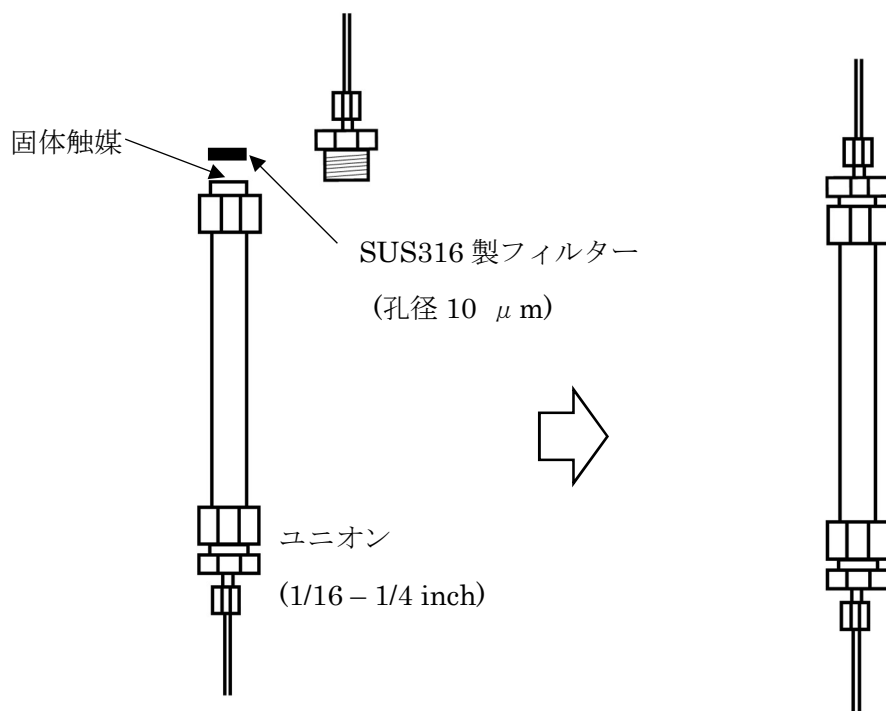


図 2.2 触媒管の概略図

### 2.2.2 循環型吸着実験装置を用いた実験の操作手順

本研究では、循環型吸着実験装置を用いて、固体触媒への塩基分子吸着を行った。また、吸着量の実験では吸着等温線を求めることが重要であり、そのために濃度依存性の実験を行った。吸着等温線とは、吸着平衡に達した時の平衡濃度に対して、吸着量をプロットしたものであり、その形状から固体触媒と吸着質の相互作用の強さや、吸着最大量を求めることができるものである。本研究で行った、吸着実験の実際の手順を以下に示す。

- ① 循環型吸着実験装置の UV 検出器の出口側の流路を瓶から外して短絡させる。
- ② 蒸留水を満たした瓶を接続して、ポンプまでの流路の空気抜きを行う。
- ③ 装置内の全ての機器(ポンプ、脱気装置、ヒーター、UV 検出器、チラー)の電源を入れる。UV 検出器は、UV 光源の安定に時間がかかるため、30 分安定待ちをする。
- ④ ポンプで蒸留水を送液し、流路内を蒸留水で満たす。また、この時に背圧弁を操作して圧力を上げ、流路からの漏れを確認する。流路からの漏れが無かった場合、背圧弁を操作して圧力を下げる。
- ⑤ 装置内が流路で満たされた後、ポンプの送液を一度停止し、瓶を所定量の蒸留水が入った瓶に交換する。所定量の蒸留水が入った瓶に交換することで、循環する水量を把握することができる。
- ⑥ ポンプで送液を再開し、背圧弁を操作して流路内の圧力を上げる。圧力を上げた後、ヒーターの設定温度を所定の温度に設定する。これにより、触媒管内に高温高圧水が流入するようになる。
- ⑦ 温度が安定した後、UV 検出器のベースラインが安定しているかを確認する。温度上昇中などは、流量が変化することにより、ベースラインが変動することがある。

- ⑧ ベースラインの安定を確認した後、高濃度の塩基水溶液を瓶の中の水に加える。これにより、装置内を塩基水溶液が循環することになり、固体触媒への塩基分子の吸着を確認することができる。また、塩基分子が循環していることにより、UV 検出器で検出が確認できる。
- ⑨ UV 検出器の検出器強度が安定した時の検出強度から、循環している水溶液の濃度を求め、濃度から循環している塩基分子の物質量を算出する。加えた塩基分子の物質量と循環している塩基分子の物質量の差から、固体触媒に吸着している塩基分子の量を算出する。
- ⑩ 再び瓶の中の水溶液に、高濃度の塩基分子水溶液を加え循環している水溶液の濃度を変化させ、その時の固体触媒への塩基分子の吸着量を求める。これを繰り返して、吸着量の濃度依存性を求める。
- ⑪ 実験終了後、ヒーターの設定温度を $0^{\circ}\text{C}$ にし、ヒーターの温度を下げる。温度が $100^{\circ}\text{C}$ を切った後、背圧弁を操作して流路内の圧力を下げ、ポンプの送液を止める。
- ⑫ UV 検出器の出口側の流路を瓶から外して装置を短絡させた後、瓶を蒸留水が入った瓶に交換し、ポンプの送液を開始する。
- ⑬ 背圧弁を操作して、流路内の圧力を上げ、ヒーターを $400^{\circ}\text{C}$ に設定し、温度が $400^{\circ}\text{C}$ に達した後2時間待つ。高温高圧の条件で蒸留水を流通させることにより、固体触媒に吸着したままの塩基分子を除去する。
- ⑭ 塩基分子の除去が終了した後、ヒーターの設定温度を $0^{\circ}\text{C}$ にし、ヒーターの温度を下げる。温度が $100^{\circ}\text{C}$ を切った後、背圧弁を操作して流路内圧力を下げ、ポンプの送液を停止する。
- ⑮ 装置のすべての機器の電源を切る。(実験終了)



### 2.2.3 回分式実験装置の構成

回分式実験装置は、実験毎に反応条件を満たす反応器を設計する必要があるため、反応中の条件の操作が難しい。しかし一方で、流通式反応装置を用いた固体触媒反応では実験が難しい長時間の接触時間の実験を行うことができる。また、同様の温度条件であれば、複数の回分式反応器を使用することができるため、様々な条件の実験を同時に行うことができる。回分式反応器の概略図を図 2.3 に、回分式反応装置の概略図を図 2.4 に示す。

#### 装置の構成

サンドバス 高林理化製

コンプレッサー 日立製作所製 エアーコンプレッサー 0.2LE-8S

#### 加熱部

サンドバスを使用して、回分式反応器を加熱する。サンドバスは、流動する砂を用いた加熱浴であり保温性が高いため、温度安定性が高い。

#### コンプレッサー部

サンドバスの砂を流動させるために下から空気を送りこむ必要があり、その空気を送り込む装置。

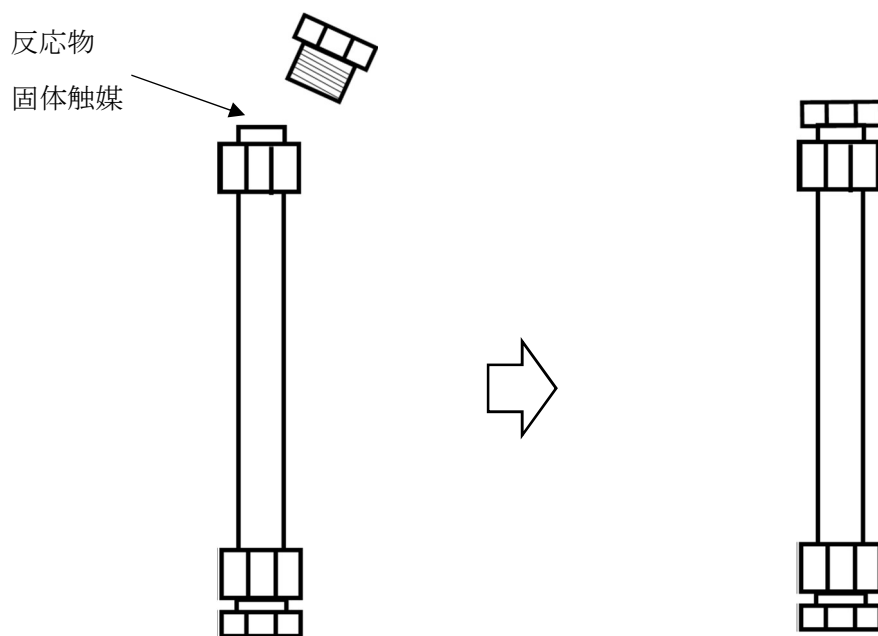


図 2.3 回分式反応器の概略図

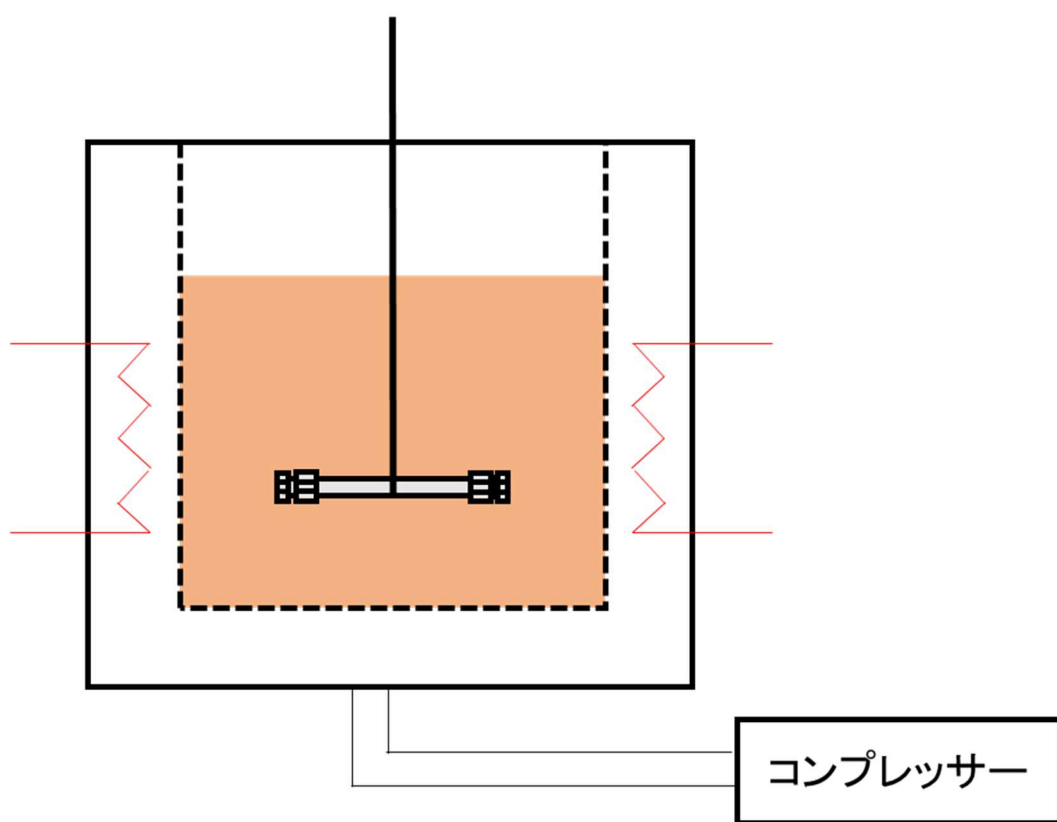


図 2.4 回分式反応装置の概略図

#### 2.2.4 回分式実験装置を用いた実験の操作手順

本研究では、吸着に用いる塩基分子の安定性を確認する実験で回分式実験装置を使用した。回分式反応装置は、長時間の条件で実験できるため、高温高圧水中の塩基分子の長時間安定性を確認した。以下に、実験の手順を示す。

- ① 実験条件を満たす回分式反応器を作成する。耐圧条件や、内容積の条件などを考慮して反応器を作成する。
- ② サンドバスとコンプレッサーの電源をいれる。
- ③ 作成した反応器の中に塩基水溶液と固体触媒を封入する。また、サンドバスに投入した反応器を回収するために、反応器に針金を巻き付けておく。
- ④ サンドバスの温度が安定したあと、反応器をサンドバスの砂の中に沈める。
- ⑤ 条件に設定した時間が経過した後、速やかにサンドバスから反応器を取り出し、冷却水に浸漬して冷却する。
- ⑥ 冷却した後、反応管を開け、内容物をろ紙で液体成分と固体触媒に分離する。
- ⑦ 実験終了後、サンドバスとコンプレッサーの電源を切る。(実験終了)

#### 2.2.5 流通式実験装置の構成

流通式実験装置は、固体触媒と反応物の接触時間を長くすることは難しいが、背圧弁や流量を調節することにより、実験条件を比較的簡単に変更することができる。様々な実験条件で実験を行う必要がある際には、ある条件での実験が終わった後に、条件を設定し直せば、他の条件で実験を行うことができる。流通式反応装置の概略図は図 2.5 に示す。

## 装置の構成

脱気装置 島津製作所製 DEGASSER DGU-12A

高圧ポンプ 日本分光製 RHPLC ポンプ PU-4180

ヒーター 島津製作所製 ガスクロマトグラフ用オープン GC-8A

背圧弁 TESCOM 製 高圧用背圧弁 26-1761-22-126

冷却器 SCINICS 製 Cool Circulator CH201

## 送液部

高圧で送液するため、高圧ポンプを使用した。また、ポンプに気体が入り送液不良を起こすことや、液中の溶存酸素が吸着塩基分子を酸化することをふせぐために、ポンプの直前に脱気装置を接続した。

## 予熱部

触媒管に流入する溶液を高温状態にするために、予熱管をヒーター内部に設置した。予熱管は、内径 0.5 mm 外径 1/16 inch の SUS316 製の管を 5 m 使用した。

## 反応部

反応部は、固体触媒を充填した触媒管を接続した。構成としては、外径 1/4 inch 肉厚 1.24 mm の SUS316 製の管が約 3 cm で、その両端に SUS316 製で孔径 10  $\mu$ m のフィルターを設置してあり、触媒が流路をふさぐことがないように作成した。

## 冷却部

背圧弁の中のパッキンや検出器が熱に弱いため、冷却する必要があるため、冷却部を接続した。冷却部は 1/16 inch の流路の周囲を冷却水が流れるように 1/4 inch 管で覆った構造をしている。また、急速に冷却するために冷却水は流路内の流れ方向と並流にした。

### 2.2.6 流通式実験装置を用いた実験の手順

本研究では、流通式実験装置を用いて塩基分子の高温高压水中の安定性を検討した。その安定性検討実験の手順を以下に示す。

- ① 塩基分子の溶解した水溶液を瓶に入れ、装置に接続する。
- ② ポンプの送液を開始する。
- ③ 背圧弁を操作して流路内の漏れを確認する。漏れていないことを確認した後、ヒーターの設定温度を所定の温度に設定する。この段階で、高温高压の塩基水溶液が触媒管に流入する。
- ④ 触媒管への塩基の吸着が飽和するまで待つ。
- ⑤ 吸着が飽和に達した後、流路の出口からサンプル溶液を回収する。
- ⑥ 実験終了後、ポンプの送液を停止し、水溶液の瓶を蒸留水が入った瓶と交換する。その後、ポンプの送液を再開する。高温高压の蒸留水を流すことにより、固体触媒に吸着した塩基分子を除去する。
- ⑦ 塩基分子の除去後、ヒーターの設定温度を 0℃にする。温度が 100℃を下回ったら、背圧弁を操作して圧力を下げる。
- ⑧ ポンプの送液を停止し、機器の電源を切る。(実験終了)

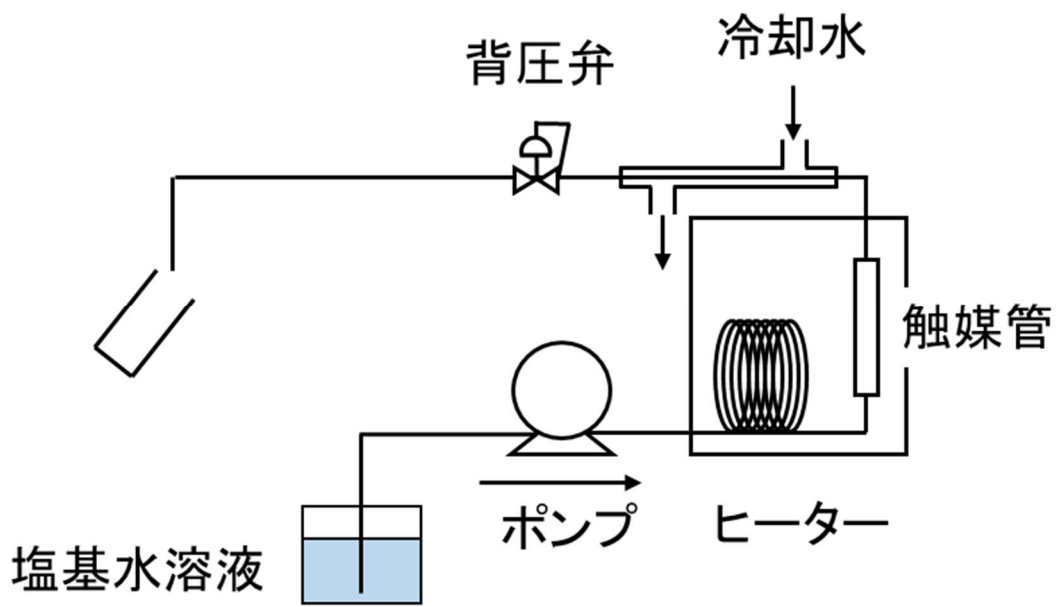


図 2.5 流通式反応装置の概略図

### 2.3 固体触媒の調製

本研究では、固体触媒として担持触媒を用いた。担持触媒とは、金属または金属酸化物粒子の表面上に、金属または金属酸化物が分散した状態の触媒である。担持することで、機械的強度をあげることや、触媒活性が変化することがある。本研究では、ニオブ酸化物をチタン酸化物上に担持した触媒( $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ )を使用した。

担持触媒の調製には、含浸法を使用した。含浸法は、担持させる物質の塩を水溶液に溶かし、その中に担体となる物質を入れ、水分を蒸発させることにより担体表面に均一に担持する触媒調製法の一つである。以下に本研究で行った含浸法の手順を示す。

- ① 担持する金属の塩(本研究で使用した塩はシュウ酸ニオブアンモニウム塩)を溶かして水溶液を調整する。塩を溶かす量は、調製する触媒に対して必要な質量%から決定する。
- ② 金属塩水溶液中に担体となる粒子(本研究ではチタン酸化物)を入れる。
- ③ 水溶液を攪拌しながら加熱し、水分を蒸発させる。
- ④ 蒸発皿に入る量まで水分を蒸発させた後、蒸発皿に移しさらに過熱して水分を蒸発させる。
- ⑤ 水分が蒸発して粘度が高くなってきたら、真空乾燥器で乾燥させる。
- ⑥ 乾燥した粉体を、ペレット状に一軸成形する。
- ⑦ ペレットをマッフル炉を用いて  $600^\circ\text{C}$  で焼成する。
- ⑧ 焼成したペレットを砕いて、ふるいにかけて分級する。(触媒準備終了)



## 2.4 分析装置

本研究で使用した分析装置を以下に示す。

### 2.4.1 紫外可視分光光度計

循環型吸着実験装置は UV 検出器を使用しているため、循環させる塩基分子は UV 吸収のあるものでないといけない。また、検出波長を決定するためにも塩基分子の UV スペクトルを測定する必要があるため、紫外可視分光光度計を使用した。紫外可視分光光度計は、溶液の光吸収を測定することができ、その吸収は濃度に依存することが知られているため、モル吸光係数が分かっているならば、未知の濃度の溶液でも濃度を定量することができる。

装置 日本分光製 V-630

セル長 1 cm

走査波長範囲 190 ~ 800 nm

使用光源 重水素ランプ、ハロゲンランプ

### 2.4.2 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID)

GC-FID は、吸着させる塩基分子の安定性を検討する実験で使用した。FID は水素炎中を通過した分子がイオン化され、電極に電流が流れることで物質を検出する。無機物を検出できない一方で、ほとんどの有機物を検出することができる。また、ガスクロマトグラフは、カラム内を通過する物質とカラムとの相互作用で物質を分離する手法である。

装置の構成

オートサンプラー 島津製作所製 オートインジェクター AOC-20i

GC-FID 島津製作所製 GC-2014s

カラム GL-Science 製 TC-1701 内径 0.25 mm 長さ 30 m 膜厚 0.25 mm

制御プログラム 島津製作所製 GC solution

### 2.4.3 窒素吸着法

窒素吸着法は、用いる固体触媒の比表面積を定量するために使用した。窒素吸着法は、極低温で固体触媒に窒素ガスを流入させ、その BET 表面積を測定する方法である。粒子に窒素分子を吸着させ、その吸着した窒素分子から粉体の表面積を求める。

装置 Quantachrome INSTRUMENTS 製 NOVA 2200e

### 2.4.4 アンモニア昇温脱離(NH<sub>3</sub>-TPD)

NH<sub>3</sub>-TPD は、使用した固体触媒表面の酸性活性点を定量するために使用した。酸触媒にアンモニアを吸着させ、温度を上げながらアンモニアの脱離量を測定し、その脱離量から酸触媒の活性点の量を定量する手法である。前処理の温度を設定することにより、物理吸着の影響を除外することや、その温度以上で吸着しているアンモニアの量を測定することができ、活性点の強度を測定することもできる。

装置 日本ベル製 触媒分析装置

### 2.4.5 赤外分光装置(FT-IR)

FT-IR は、ピリジン-IR という固体触媒表面の酸の種類を評価する実験で使用した。FT-IR は、分子の振動や回転によって吸収される赤外線吸収強度を測定することができる。本研究では、ピリジンを固体触媒の酸点に吸着させた時の、酸の種類によって異なる波数に現れるピークから、固体触媒表面の酸種類を評価した。

装置 日本分光製 FT/IR-4200

## 3 章 高温高压水中の固体触媒が示す

### 酸性質の定量手法の開発

#### 3.1 吸着質の選択

高温高压水中の固体触媒の酸性質を定量する手法として、本研究では塩基分子を吸着させる手法を用いた。従来の固体触媒の酸性質を定量する手法として、塩基分子を吸着させるという手法は多く存在し、 $\text{NH}_3$ -TPD や Pyridine-IR などの手法が存在する。 $\text{NH}_3$ -TPD は酸触媒の活性点にアンモニアを吸着させ、昇温によって脱離するアンモニアの量から活性点の量を定量的に評価する手法であり、Pyridine-IR は酸触媒の活性点にピリジンに吸着させ、その時の赤外分光スペクトルから、ルイス酸またはブレンステッド酸の量を評価する手法である。このように固体触媒の酸性質を評価する手法は、現在でも使用されている。高温高压水中で固体触媒に塩基分子を吸着させるには、固体触媒が存在する高温高压水中でも安定な塩基分子を選択する必要がある。また、安定な塩基分子であっても検出することが困難であれば、酸性質の評価は難しくなると考える。

本研究では、高温高压水中の固体触媒への吸着現象という未知の分野を研究するにあたり、吸着がどの程度で平衡に達するかなどの情報がない。そこで、常に吸着の挙動を観察するために、循環型吸着実験装置は触媒管が接続された流路上に検出器を接続しており、実験の場で吸着現象を評価することができる装置となっている。そのために、検出器として HPLC 用の検出器を使用しており、その検出器で検出されるような塩基触媒を選択する必要がある。検出器には、濃度に比例して検出強度が変化するため、検出強度から簡単に濃度を算出することができる、UV 検出器を用いた。UV 検出器で検出されるためには、塩基分子に UV 吸収のあるものを選択する必要がある。

安定であり、UV 吸収を持つ塩基分子として、ベンゼン環などの共鳴構造をもった分子を考えた。ベンゼン管にアミノ基が存在する分子であれば、酸触媒の活性点に吸着し、分解なども起きず、UV 検出器で検出することもできると考える。

### 3.1.1 回分式実験装置を用いた吸着質の分解挙動

吸着質として、六員環を持ち、酸触媒に吸着すると考えられる、2-フェニルエチルアミン(PEA)とピリジンを考えた。図 3.1 に示すように PEA はベンゼン環にエチル基がつき、エチル基の反対側にアミノ基がついている分子で、ピリジンはベンゼン環の炭素原子一つが窒素原子に置き換わった構造を持つ。これらの物質は塩基性をしめすため、酸触媒に吸着することが考えられる。それぞれの分子の高温高压水中での安定性を、回分式反応装置で検討した。

#### ・PEA の安定性

実験条件

温度 400°C

圧力 30 MPa

反応時間 10 min

PEA 濃度 0.2 mol L<sup>-1</sup>

反応管内容積 10.9 mL

分析装置 GC-FID

実験前後のサンプルを GC-FID で分析した検出スペクトルを図 3.2 に示す。その結果、高温高压にしたサンプルでは、高温高压にしなかったサンプルには存在しなかったピークが存在しており、PEA が高温高压水中で分解したことが考えられた。固体触媒をいれていない条件で分解したので、固体触媒をいれた条件ではより分解することが考えられ、固体触媒を入れた条件での実験は行わなかった。高温高压水中で PEA は安定ではなかったので、吸着実験には用いないことにした。

・ピリジンの安定性

実験条件

温度 400°C

圧力 30 MPa

反応時間 3 min

ピリジン濃度 0.1 mol L<sup>-1</sup>

反応管内容積 10.9 mL

分析装置 GC-FID

ピリジンの高温高压にしたサンプルとしなかったサンプルを GC-FID で分析した検出スペクトルを図 3.3 に示す。このスペクトルデータから分かるように、ピリジン以外の物質は検出されなかった。また、それぞれのピーク面積は、高温高压にしたサンプルも高温高压にしなかったサンプルも  $1.83 \times 10^6$  という値をとり、高温高压水中でピリジンは分解していないということが示唆された。また、既往の報告では、高温高压水中でピリジンは安定[18]とされていた。しかし、固体触媒を添加した検討は行っていなかったため、固体触媒添加時の分解挙動を検討した。

・固体触媒存在下でのピリジンの安定性

実験条件

温度 400°C

圧力 30 MPa

反応時間 3 hour

ピリジン濃度 0.1 mol L<sup>-1</sup>

反応管内容積 10.9 mL

分析装置 GC-FID

固体触媒 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

固体触媒添加量 0.25 g

固体触媒存在下でピリジンを高温高圧にしたサンプルを GC-FID で分析した検出スペクトルを図 3.4 に示す。ピリジン以外のピークは検出されず、分解していないと考えられる。しかし、この時のピーク面積は固体触媒を添加しなかったときの面積より少なく、吸着によって減少したものか、反応によって減少したものかわからない。そのため、減少量の反応時間の依存性を調べることによって分解によるものか、吸着によるものかということを確認する。

・固体触媒存在下でのピリジン安定性

実験条件

温度 400°C

圧力 30 MPa

反応時間 30 min、2 hour

ピリジン濃度 0.1 mol L<sup>-1</sup>

反応管内容積 10.9 mL

分析装置 GC-FID

固体触媒 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

固体触媒添加量 0.25 g

ピーク減少量の時間依存性を確認すると、どちらの時間でもピリジンを示すピークの免責の減少量は約 35% になった。もしピリジンが分解しているならば、時間が増加することによってピリジンの減少量は増加するはずであるが、減少量が等しくなったため、固体触媒の存在する高温高圧水中でピリジンの分解は起きていないと示唆された。

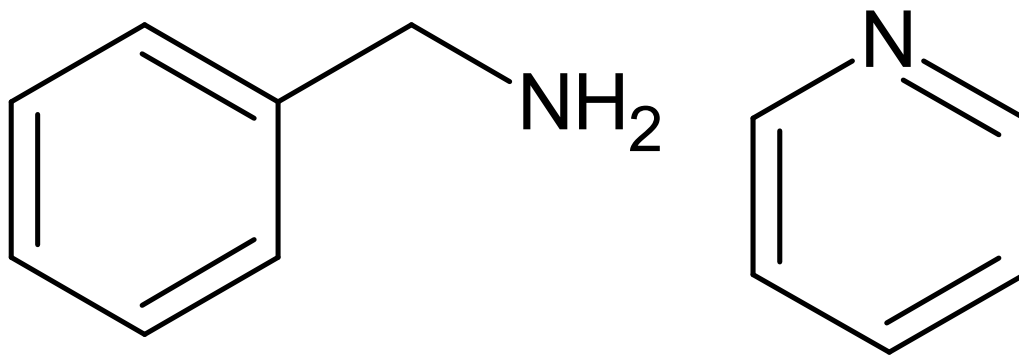


図 3.1 使用塩基分子の構造式  
(左：フェニルエチルアミン(PEA) 右：ピリジン)

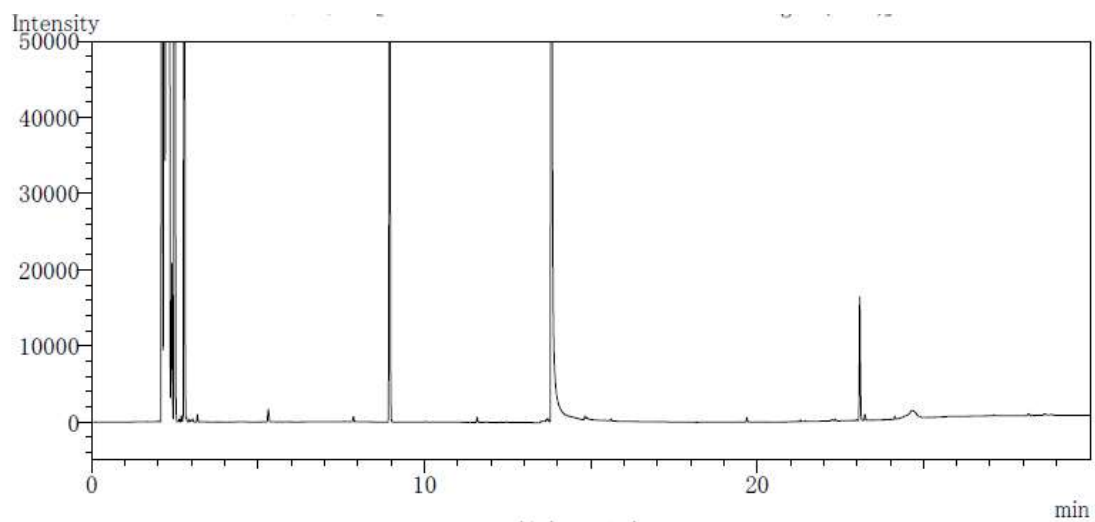
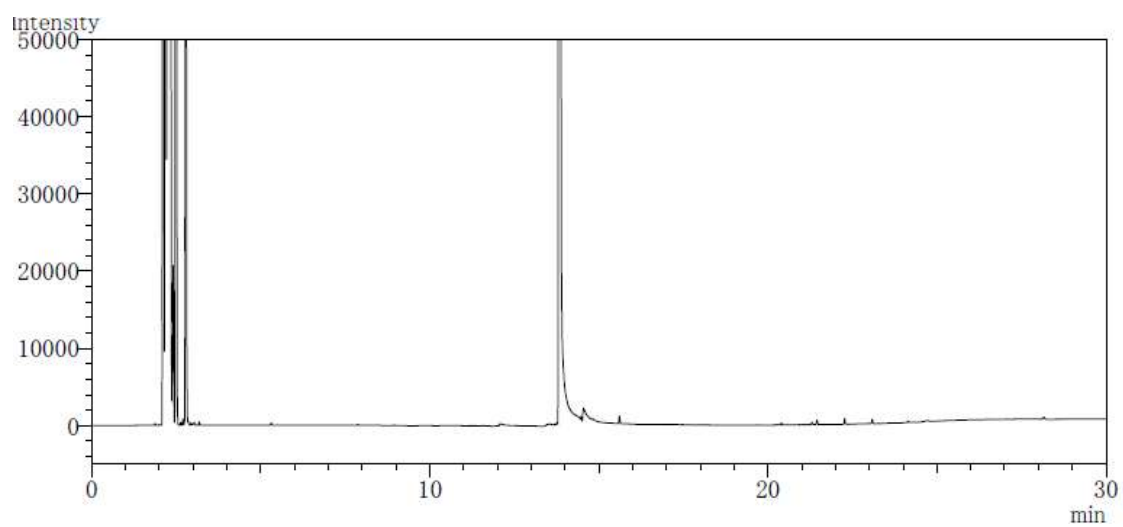


図 3.2 PEA 反応前後の GC-FID スペクトル  
(400°C、30 MPa(上：反応前 下：反応後))



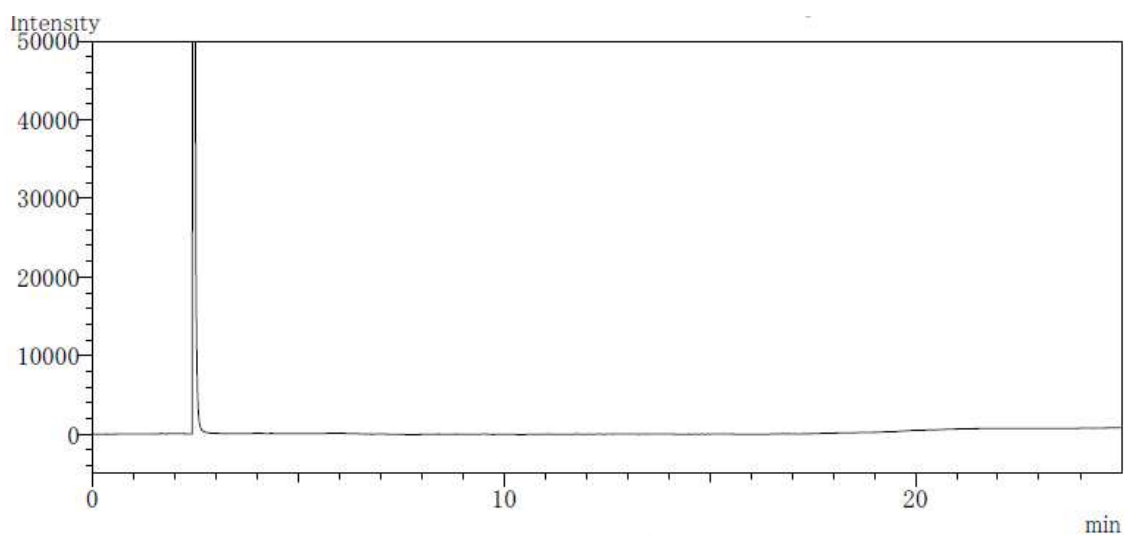
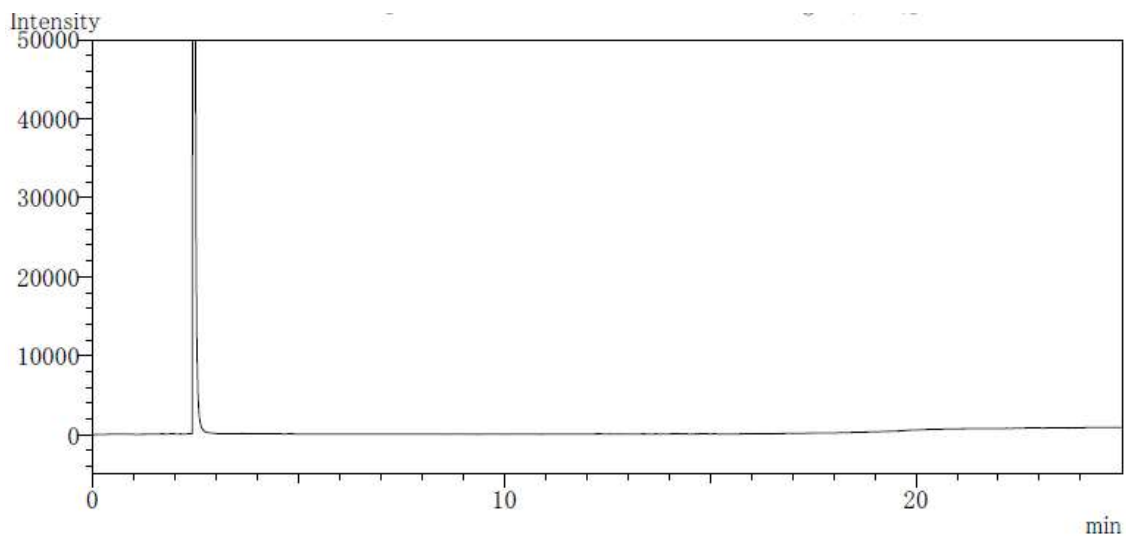


図 3.3 ピリジン反応前後の GC-FID スペクトル  
(400°C、30 MPa(上：反応前 下：反応後))

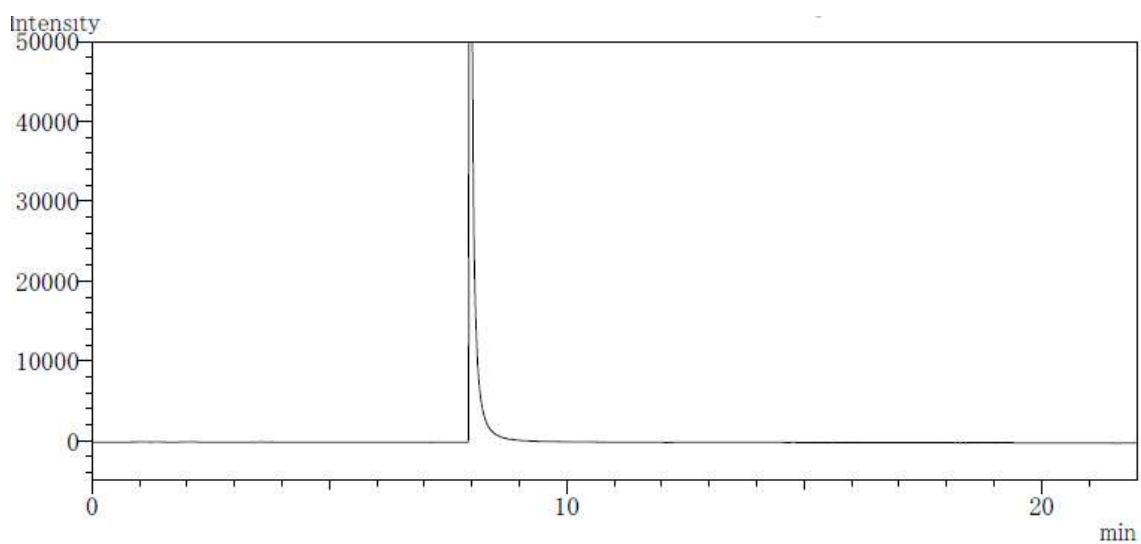
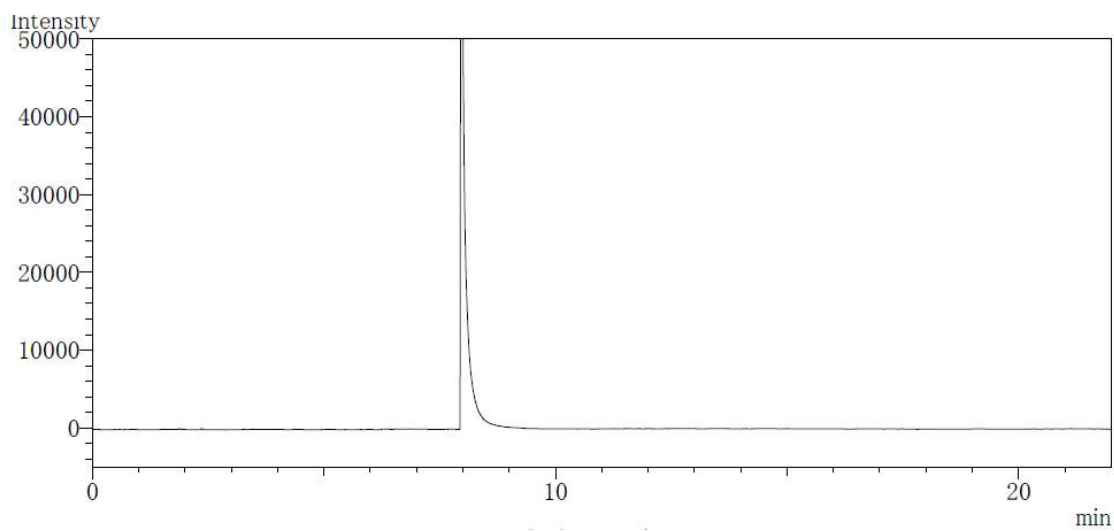


図 3.4 触媒存在下でのピリジン反応前後の GC-FID スペクトル  
(400°C、30 MPa(上：反応前 下：反応後))

### 3.1.2 流通式実験装置を用いたピリジンの分解挙動

ピリジンの安定性を確認するために、より循環型吸着実験装置に近い条件での分解挙動を調べた。流通式反応装置であっても、長時間ピリジン水溶液を流し続ければ、その濃度での吸着平衡に達し、未吸着の時と同量のピリジンが触媒管から出てくるはずである。触媒管を接続せずに流通させた時のサンプルと、触媒管を接続し高温高圧にした時のサンプルを GC-FID で分析した。

#### 実験条件

温度 常温、400℃

圧力 常圧、60 MPa

ポンプ流量 1 mL min<sup>-1</sup>

分析装置 GC-FID

ピリジン初期濃度 1 mmol L<sup>-1</sup>

触媒管を接続せず常温常圧で流通させた時のサンプルと、触媒管を接続して高温高圧で流通させた時のサンプルを GC-FID で分析した結果を図 3.5 に示す。これらは回分式反応装置での実験同様、ピリジン以外のピークが確認されなかった。また、どちらもピーク面積の値は、 $7.7 \times 10^5$  となり、流通式反応装置でもピリジンは分解していないことが確認できた。

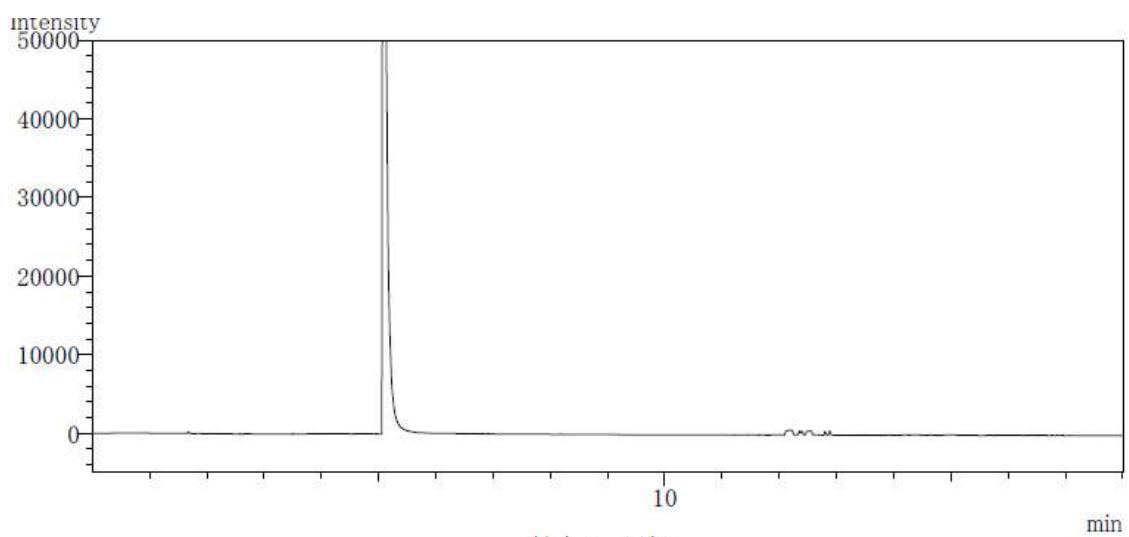
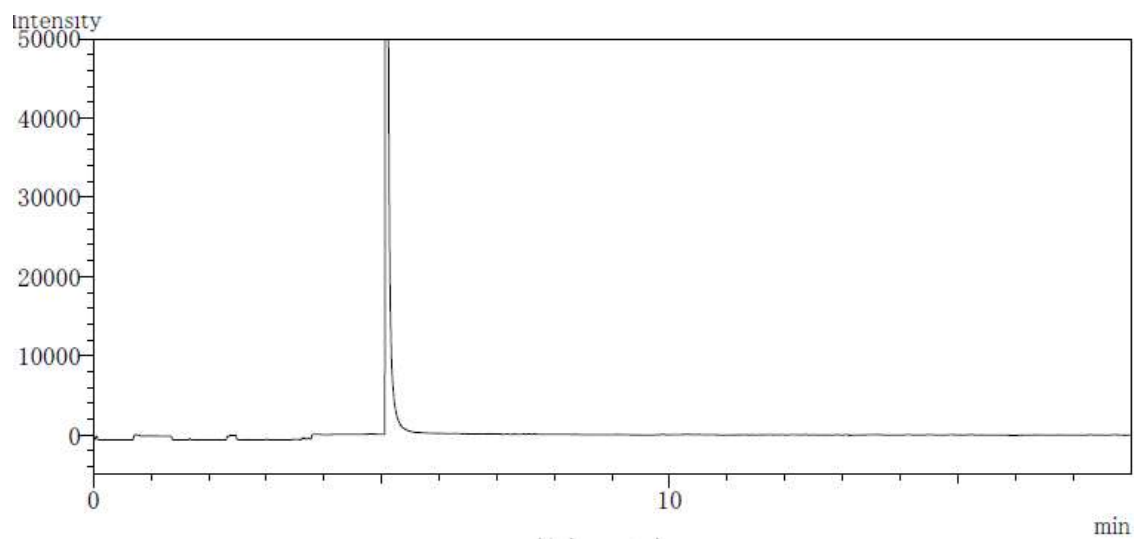


図 3.5 流通反応装置を使用したピリジンの GC-FID スペクトル  
(400°C、60 MPa(上：触媒管無 下：触媒管有))

## 3.2 ピリジンの UV 吸収スペクトル測定

ピリジンは固体触媒が存在する高温高压水中でも安定であることが分かり、循環型吸着実験装置を用いた実験に使用することを決定した。循環型吸着実験装置の UV 検出器での検出波長を決定するために、ピリジンの UV スペクトルを測定した。

実験装置 V-630

走査波長範囲 190 ~ 320 nm

使用光源 重水素ランプ

ピリジン水溶液濃度 2、3、3.5、4、6、7 mmol L<sup>-1</sup>

各濃度で測定したピリジンの UV 吸収スペクトルを図 3.6~図 3.11 に示す。これらの UV 吸収スペクトルから、ピリジンの UV 吸収は波長 220 nm で極値を持つことが分かったため、循環型吸着実験装置で使用する UV 検出器の検出波長を 220 nm に決定した。また、220 nm における濃度と吸光度の関係を図 3.13 に示す。濃度と吸光度は 7 mmol L<sup>-1</sup> まで直線上にプロットされることが分かった。

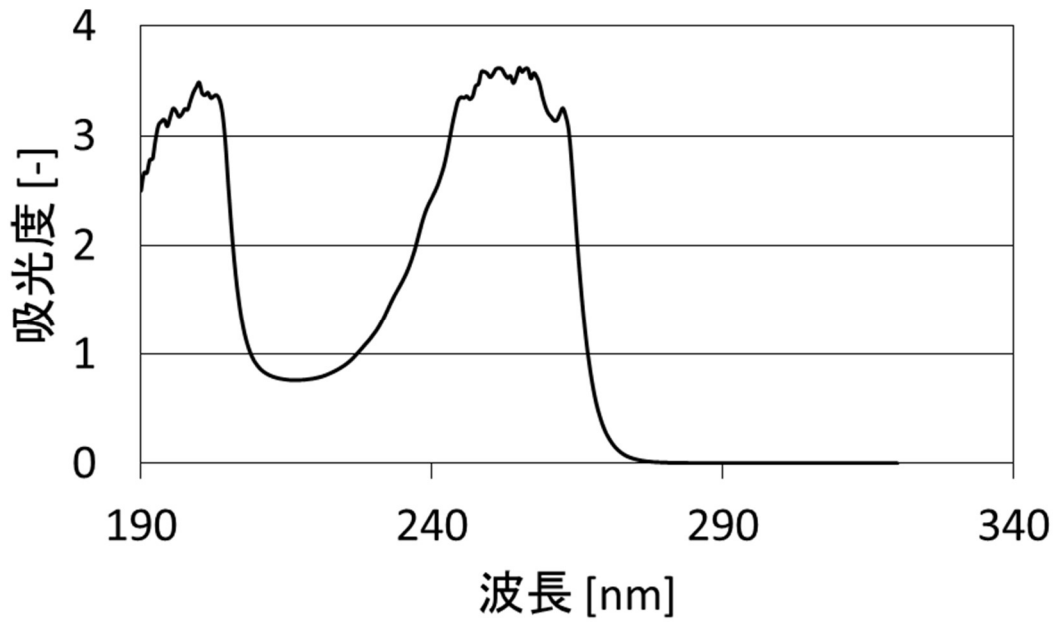


図 3.6 2 mM におけるピリジン水溶液の UV 吸収スペクトル

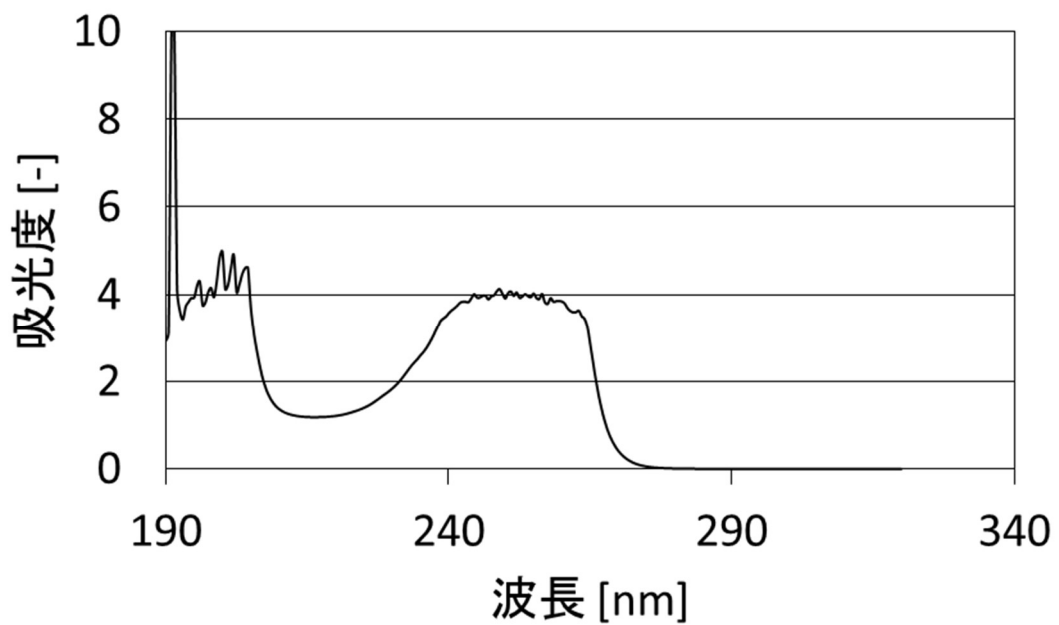


図 3.7 3 mM におけるピリジン水溶液の UV 吸収スペクトル

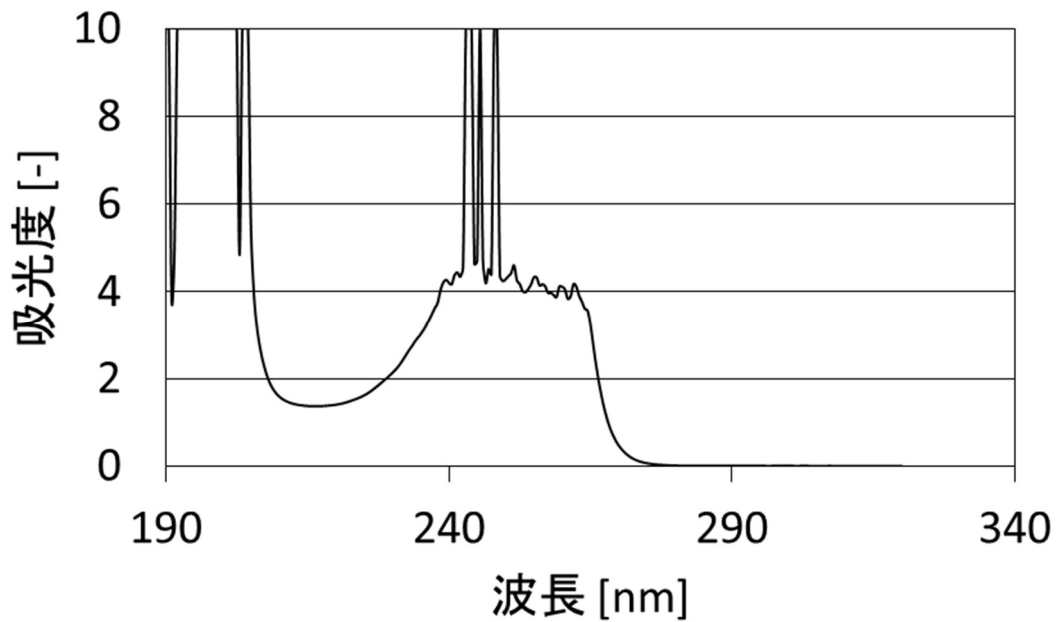


図 3.8 3.5 mM におけるピリジン水溶液の UV 吸収スペクトル

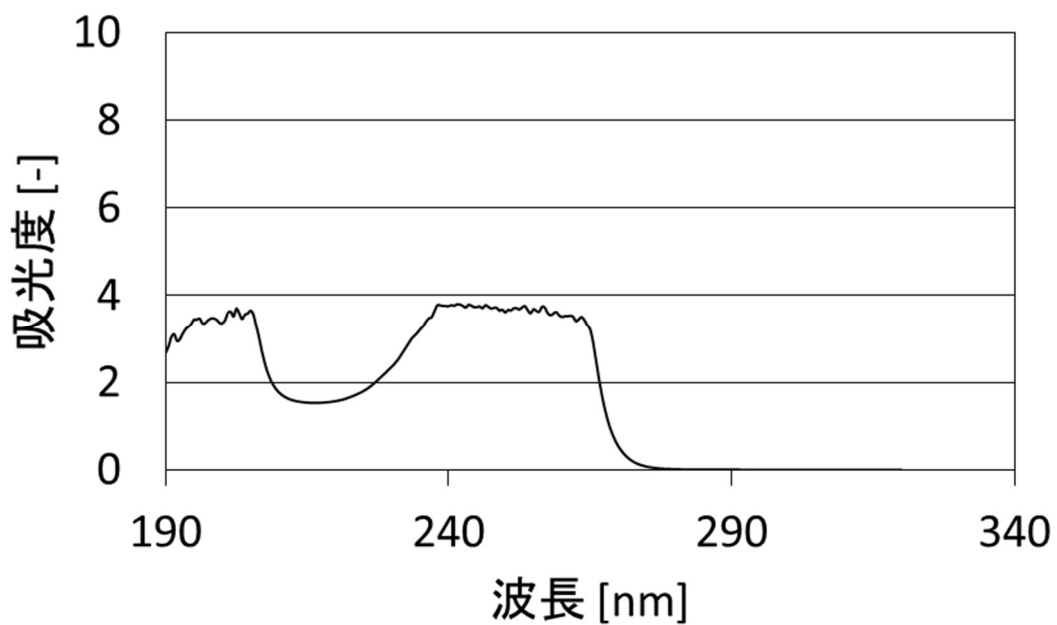


図 3.9 4 mM におけるピリジン水溶液の UV 吸収スペクトル

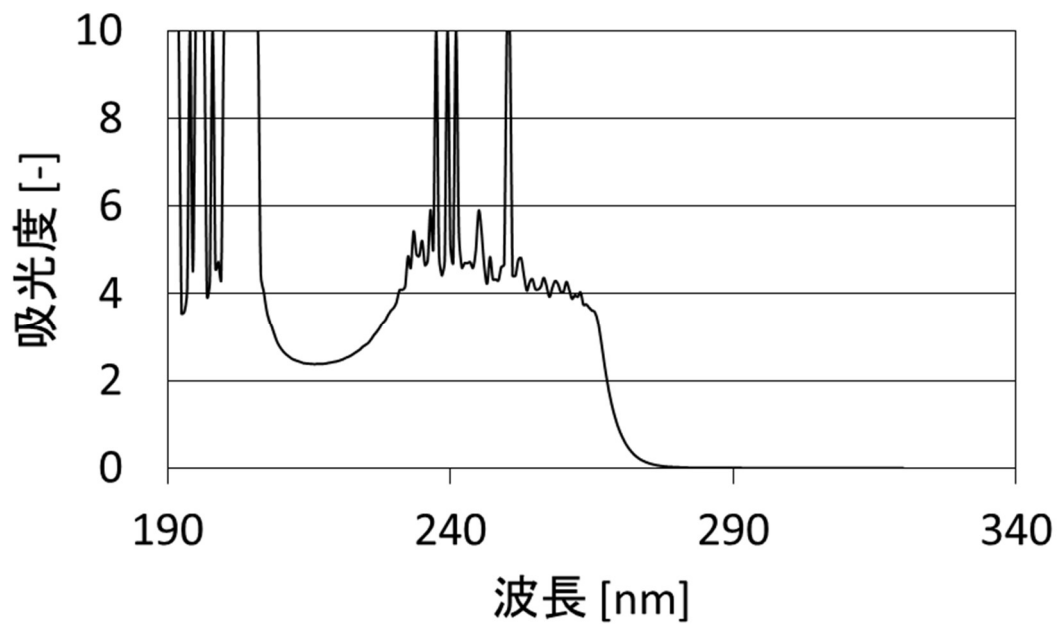


図 3.10 6 mM におけるピリジン水溶液の UV 吸収スペクトル

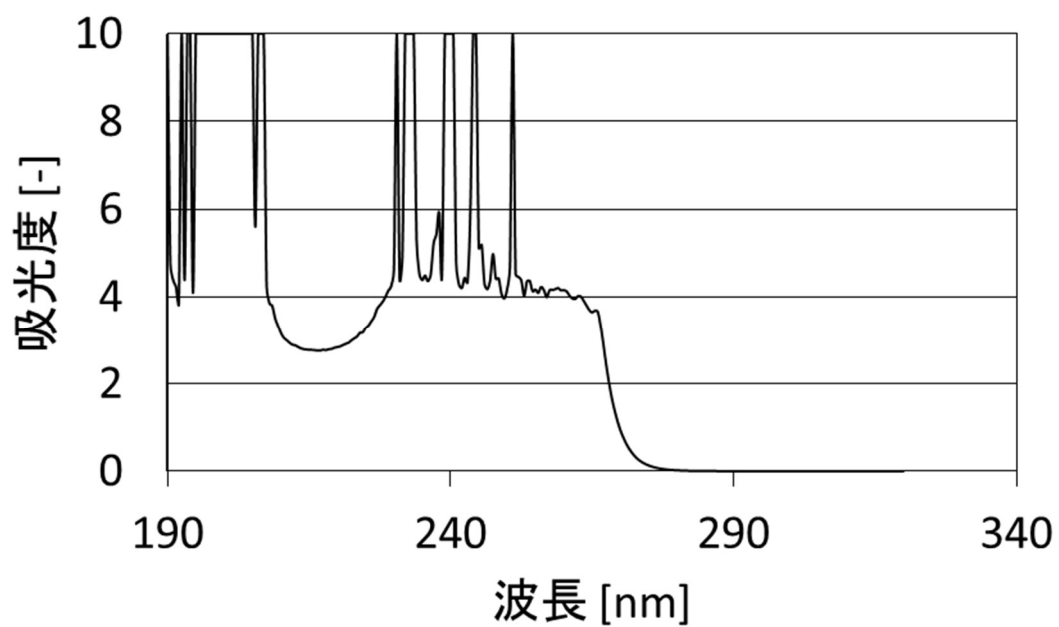


図 3.11 6 mM におけるピリジン水溶液の UV 吸収スペクトル



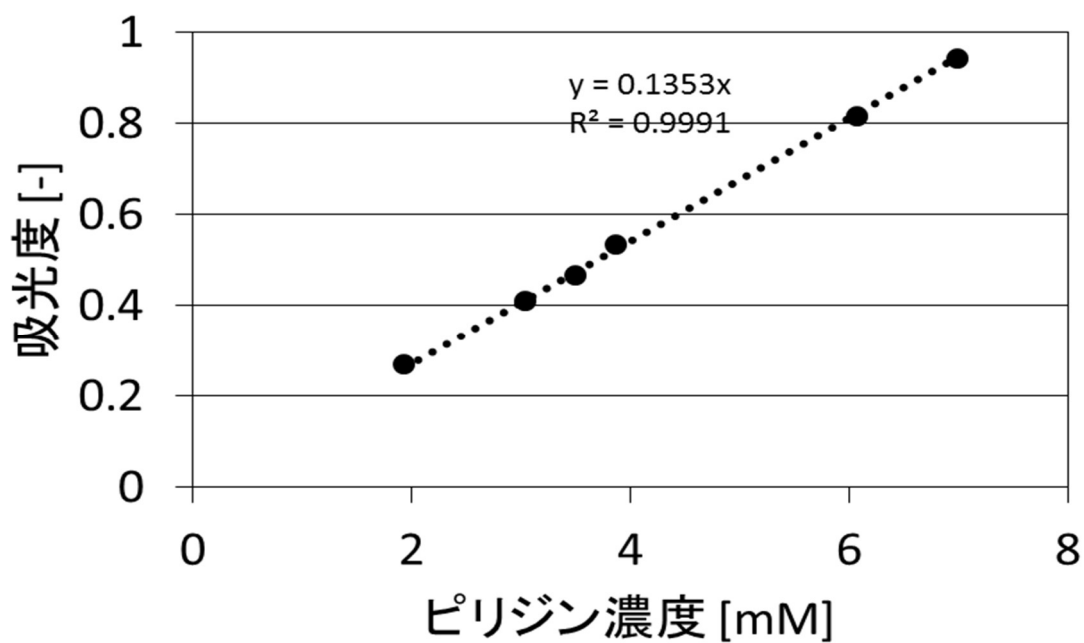
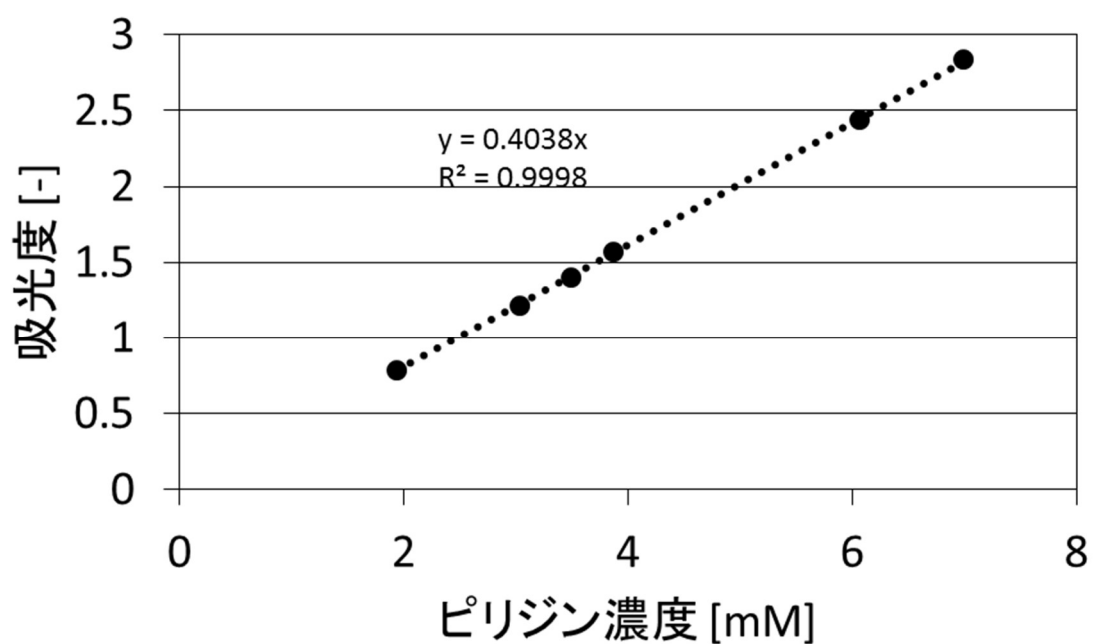


図 3.12 ピリジン濃度と吸光度の関係  
(上：波長 220 nm 下：波長 270 nm)

### 3.3 循環型吸着実験装置を使用した水中の固体触媒へのピリジン吸着の確認

ピリジン分子は、固体触媒が存在する高温高压水中でも安定であることが分かり、また、UV 吸収スペクトルの測定により検出波長も決定した。水中での固体触媒へのピリジンの吸着は、回分式反応装置を使用した分解実験の結果から予測されるが、循環型吸着実験装置でも水中の固体触媒へピリジンの吸着が定量できるか検討した。

#### 3.3.1 実験手順

本実験における実験操作は、2章で記述した濃度依存性の実験とは異なる方法を用いて行ったため、以下にその手順を示す。

##### 実験手順

- ① 装置内の機器の電源を入れる。UV 検出器は UV が安定するまでに時間がかかるので、30 分待つ。
- ② UV 検出器の出口側の流路を瓶から外し、回路状の装置を短絡させる。
- ③ 装置から触媒管を外し、体積の非常に小さな管と交換する。
- ④ 瓶内に蒸留水を満たし、触媒管が接続されていない状態でポンプの送液を開始し、蒸留水で流路内を満たす。この時、背圧弁を操作して流路内の圧力を上げ、流路からの漏れを確認する。漏れていないことを確認した後、背圧弁を操作して流路内の圧力下げる。
- ⑤ ポンプの送液を停止し、UV 検出器の出口側の流路を瓶に接続しなおす。
- ⑥ 瓶を少量の蒸留水が入った瓶と交換し、ポンプの送液を開始し、蒸留水を循環させる。この時の UV 検出器の検出強度をベースラインにする。
- ⑦ 所定量のピリジンをピペッターで瓶内の蒸留水に滴下し、ピリジン水溶液を循環させる。

- ⑧ UV 検出器の検出強度が安定した時の検出強度を記録する。
- ⑨ 次にポンプの送液を停止し、体積の非常に小さい管と触媒管を交換する。この時管内に残ったピリジン水溶液を系外に排出することになるが、非常に微量なので定量結果には考慮しない。(管の体積：0.076 mL、循環している水量：40 mL)
- ⑩ 触媒管を接続したことにより、ピリジンが吸着され、循環している水溶液中からピリジンが減少する。安定した時の吸着量を記録する。
- ⑪ UV 検出器の検出強度は濃度に比例するので、循環している水量が変化していなければ、検出強度は物質量にも比例する。よって、触媒管を接続していないときの検出強度と、触媒管を接続した後の検出強度、滴下したピリジンの物質量が分かれば、吸着したピリジンの量を算出することができる。
- ⑫ 実験終了後は、ポンプの送液を停止し、UV 検出器の出口側の流路を瓶から外して短絡させる。
- ⑬ 瓶を蒸留水が入った瓶と交換し、ポンプの送液を開始する。
- ⑭ その後、背圧弁を操作して流路内の圧力を上げ、ヒーターの設定温度を 400°C にし、温度を上げることで、触媒管内を高温高圧水で満たし、吸着したピリジンを脱離させる。ピリジンの脱離のため、高温高圧状態で 2 時間待つ。
- ⑮ ヒーターの設定温度を 0°C にし、ヒーターの温度を下げる。温度が下がった後は、背圧弁を操作して流路内の圧力をさげる。
- ⑯ 装置の機器の電源を落とす。(実験終了)

### 3.3.2 UV 検出器の検量線作成

吸着実験で、循環しているピリジンの量を定量するために、UV 検出器の検量線を作成した。循環型吸着実験装置の触媒管を 1/16 inch の管に交換して、UV 検出器の出口側の流路を瓶から外し、各濃度のピリジン水溶液を流通させることで、濃度と検出強度の関係を検討した。

#### 実験条件

ポンプ流量  $1 \text{ mL min}^{-1}$

ピリジン水溶液濃度 低濃度 0.5、1、2  $\text{mmol L}^{-1}$

上記の条件でピリジン水溶液を流通させた時の UV スペクトルの強度変化を図 3.13 に示す。また、濃度に対して検出強度をプロットした検量線を図 3.14 に示す。プロットが直線上にあるため、以降の実験では高濃度の一点のみで検量線を作成し、使用する。

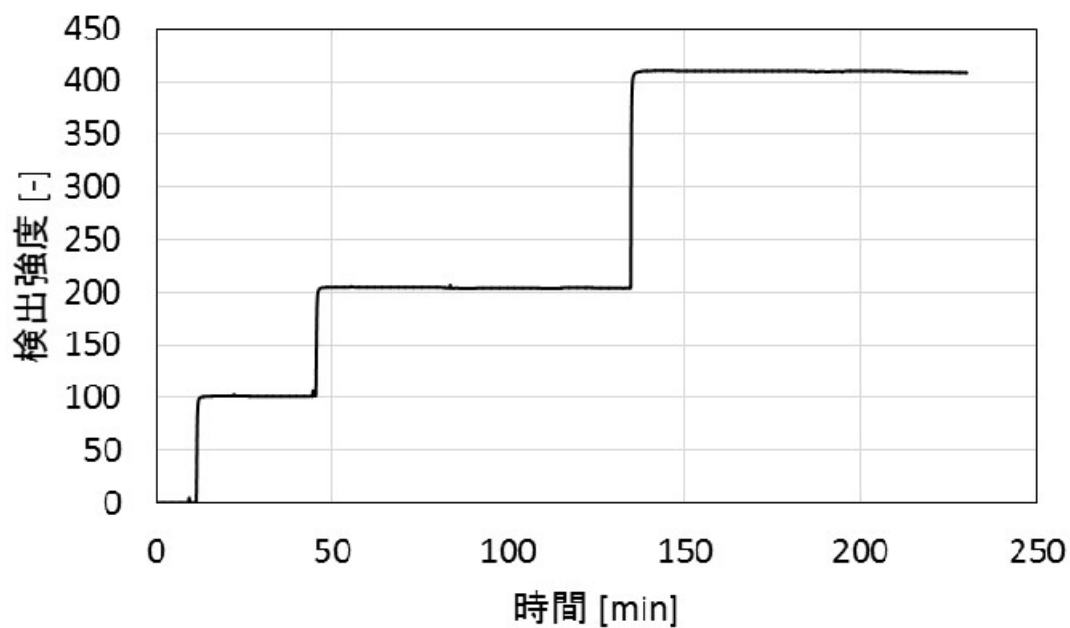


図 3.13 ピリジン水溶液を流通させた UV 検出器の検出強度変化  
(波長 220 nm)

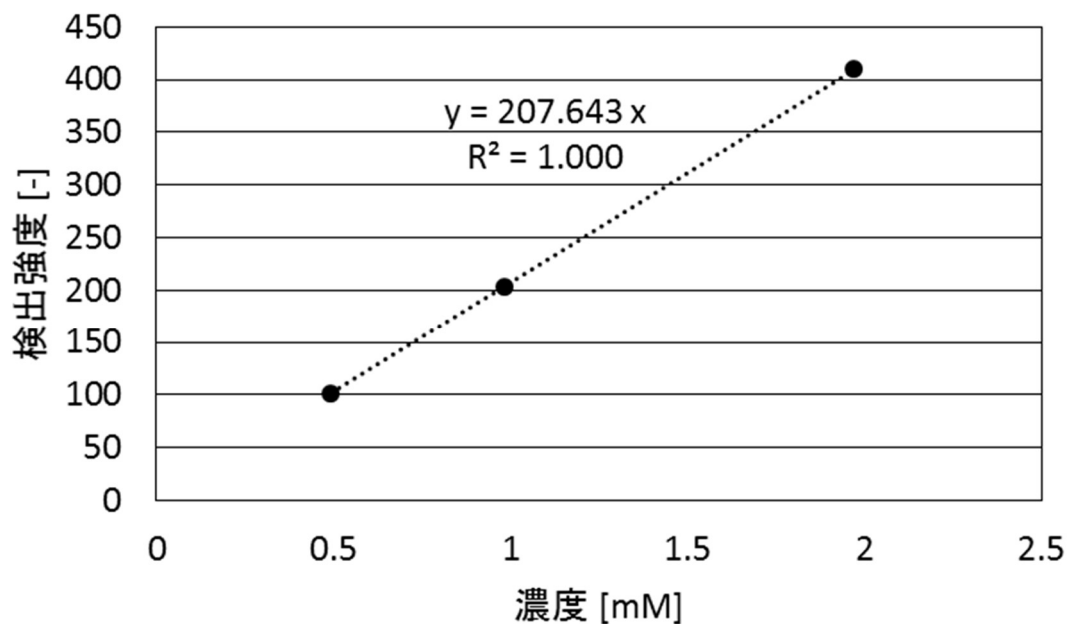


図 3.14 ピリジン水溶液濃度と検出強度の関係  
(検量線(波長 220 nm))

### 3.3.3 常温常圧における水中の固体触媒へのピリジン吸着

実験条件

ポンプ流量  $1 \text{ mL min}^{-1}$

固体触媒  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$

固体触媒充填量  $0.204 \text{ g}$

ピリジン滴下物質量  $40.0 \mu \text{ mol}$

UV 検出器の検出強度の変化を図 3.15 に示す。最初は、蒸留水しか流通していないため、検出強度が 0 だが、ピリジンを滴下することによって検出強度が増加する。検出強度の増加時に、一度大きく検出強度が跳ね上がる現象は、図 2.1 の装置の水溶液と書かれた瓶の部分にピリジンを滴下することによるものである。瓶内にたまっている水は、流路全体の一部であるため、滴下直後は定常状態に達した後よりも高濃度の水溶液が流通されるためである。また、約 400 min で検出強度が落ち込むのは、触媒管を接続したことによるものである。急激な検出強度の減少は、触媒管内にたまっていた空気が押し出されて検出部に到達することにより、紫外光が吸収されないことによるものである。この検出強度の変化から、水中の固体触媒へもピリジンが吸着することを確認した。ピリジンの吸着量は  $26 \mu \text{ mol g}^{-1}$  だった。この値は、水中の固体触媒の酸点の量を定量する報告[18]と似た値を示したため、作成した循環型吸着実験装置は、水中の固体触媒の酸量を定量できる可能性があるとし唆された。

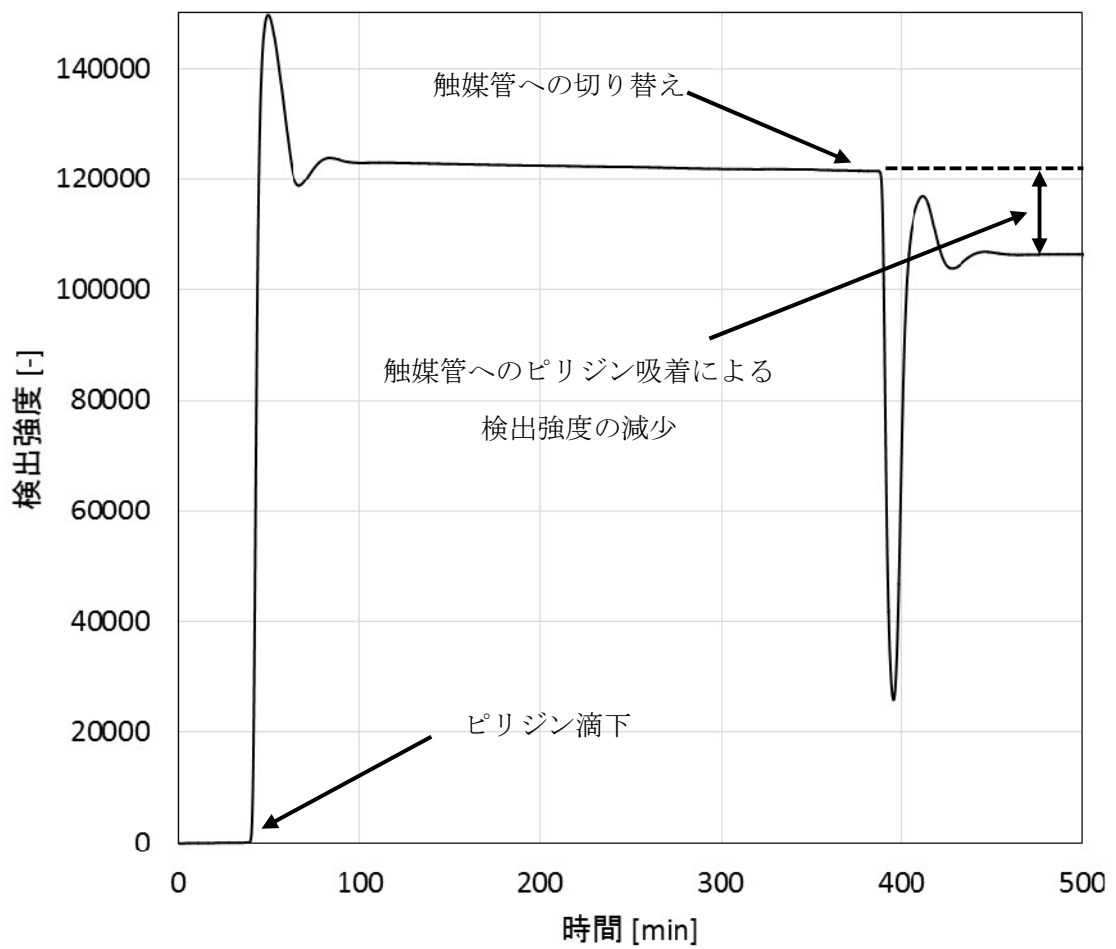


図 3.15 UV 検出器の検出強度変化

## 4 章 高温高压水中の触媒へのピリジン吸着

### 4.1 高温高压水中で触媒に吸着するピリジン吸着量の濃度依存性

高温高压水中の酸性質を測定する方法として、触媒に塩基分子を吸着する手法を考えた。そのために、塩基分子の高温高压水中の安定性の検討や、UV 吸収スペクトルの測定、検量線の作成などを行った。高温高压水中で触媒に塩基分子が吸着し、その吸着等温線を求めることができれば、高温高压水中の触媒への吸着モデルや触媒表面の酸性質を評価することにつながると考えた。また、ガス中の吸着等温線だが、IUPAC では吸着等温線を 6 つに大別しており、吸着等温線の形状からも吸着に関する知見を得ることができる。

高温高压水中の触媒反応は様々行われており、触媒の添加による反応の促進は報告されている。これらの報告からもわかるように、触媒は高温高压水中でも活性を示しているため、高温高压水中の触媒に塩基分子が吸着する可能性はある。しかし、吸着を用いた高温高压水中の固体触媒の酸性質の評価はいまだ行われておらず、本研究で塩基分子の吸着から酸性質の評価を行うことができるようになれば、高温高压水中の触媒反応をより高度に制御できるようになると期待される。

本研究では、触媒がある高温高压水中で安定であるピリジンを用いて、高温高压水中の触媒への吸着実験を行い、その吸着挙動から、高温高压水中の触媒が示す酸性質の評価を行った。



#### 4.1.1 触媒のキャラクタリゼーション

高温高圧水中の触媒が示す酸性質を評価する前に、触媒のキャラクタリゼーションを行い、その触媒に最大でどれだけの塩基が吸着可能かを評価した。

実験条件

前処理温度 600°C

昇温速度 5 °C min<sup>-1</sup>

使用触媒 NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

物理吸着除外温度 100°C

NH<sub>3</sub>-TPD で得られた検出強度と温度の関係を図 4.1 に示す。100-500°Cにおけるピークがアンモニアの検出結果であり、このピークの面積から、固体触媒の酸量の定量を行うと、191 μmol g<sup>-1</sup> という結果になった。この酸量以上にはピリジンも固体触媒には吸着しないはずであると分かった。

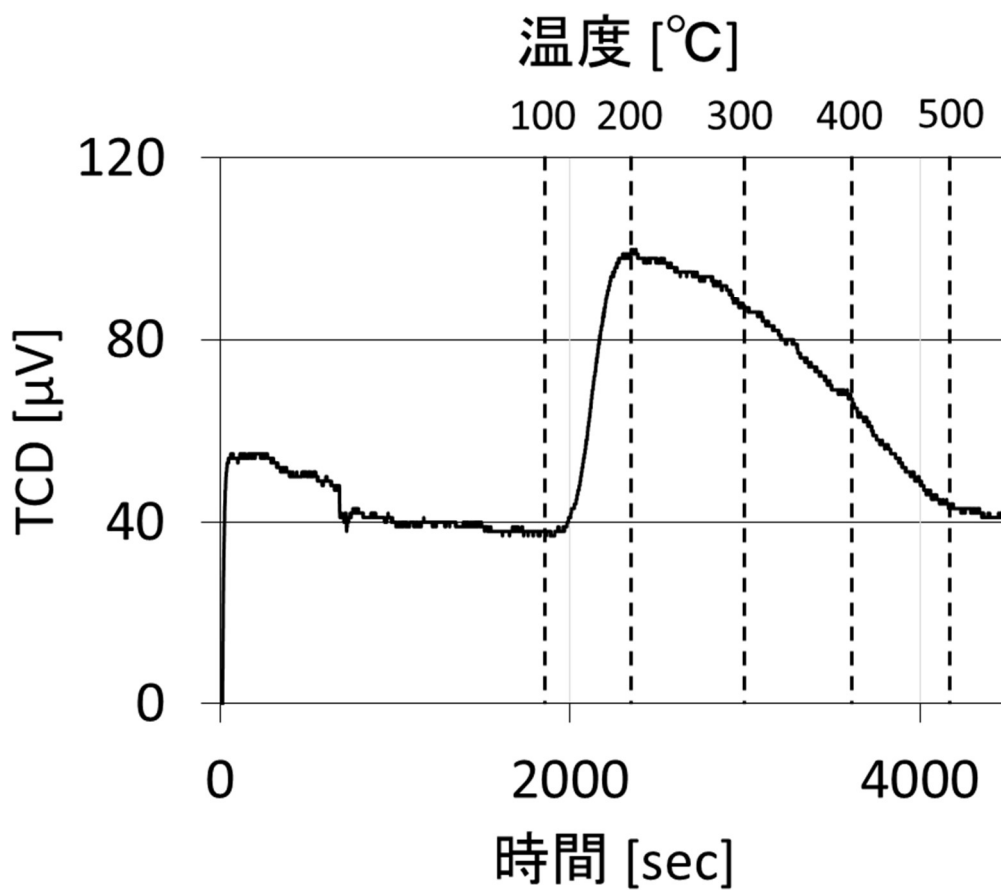


図 4.1 NH<sub>3</sub>-TPD の測定結果

#### 4.1.2 高温高压水中の固体触媒に吸着するピリジンの吸着等温線

高温高压水中が固体触媒へのピリジンへの吸着挙動に与える影響を評価するために、循環型吸着実験装置を用いて、吸着量の濃度依存性の実験を行い、吸着等温線を作成した。また、ピリジン水溶液を滴下したあとの循環水のピリジン濃度は表 4.1 のようになる。

実験条件

ポンプ流量  $1 \text{ mL min}^{-1}$

初期循環水量  $32.5 \text{ mL}$

温度  $250^\circ\text{C}$

圧力 25、40、60 MPa

滴下ピリジン水溶液濃度  $50 \text{ mmol L}^{-1}$

検出波長  $220 \text{ nm}$

ピリジン水溶液滴下量  $1 \text{ mL}$

上記の条件で実験を行った結果を図 4.2～図 4.4 に、それらをまとめたものを図 4.4 に示す。どの圧力条件でも吸着等温線は下に凸の形になった。これは、IUPAC の吸着等温線の分類によると、触媒と吸着質との相互作用が弱い系であるということが推察される。ピリジンは非常に極性が強い分子であり、固体触媒との相互作用が弱いとは考えられず、何らかの影響で相互作用が弱められていると考える。

固体触媒とピリジンの相互作用を弱める理由として、ピリジンの溶媒和の効果が考えられる。ピリジンは極性分子であるが、水分子も極性分子であるために、水との相互作用が強化され、固体触媒との相互作用が弱まっていると考える。また、高压になるにつれて、吸着量が減少していることから、固体触媒の活性点に吸着した水分子が図 4.6 のように表面近傍の水素結合ネットワークを強固にすると考えられる。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[19]がされており、固体触媒表面近傍の水素結合ネットワークも強固になっているという可能性がある。60 MPa と 40 MPa で吸着量の濃度依存性が同程度になったことも水素結合ネットワークが原因であると考ええる。固体触媒の活性点の量は、固体触媒の構造が変化しない限りは変化しないため、活性点に吸着できる水分子の量にも限界がある。その限界量の時の水素結合ネットワークが最も強固であり、それ以上は圧力を上げてても水素結合ネットワークが強くならず、ピリジンの吸着を阻害する効果も頭打ちになると考える。

表 4.1 ピリジン水溶液滴下による循環水量と濃度の変化

| 滴下回数 | 循環水量[mL] | ピリジン濃度 [mM] |
|------|----------|-------------|
| 0    | 32.5     | 0           |
| 1    | 33.5     | 1.49        |
| 2    | 34.5     | 2.90        |
| 3    | 35.5     | 4.23        |
| 4    | 36.5     | 5.48        |
| ⋮    | ⋮        | ⋮           |

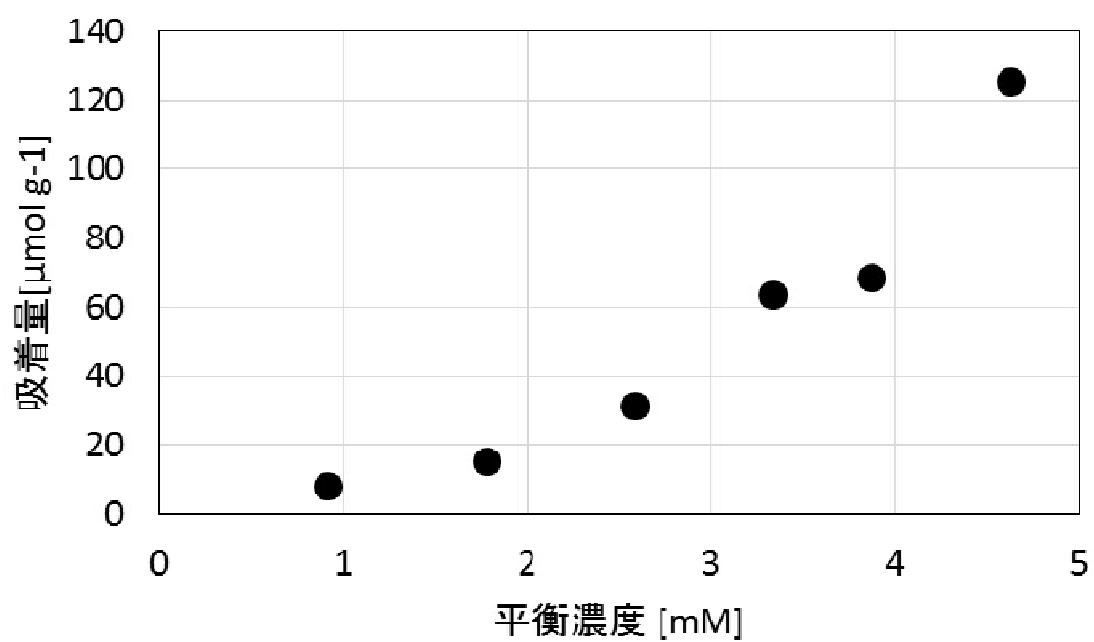


図 4.2 高温高圧時の吸着等温線(250°C、25 MPa、NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>)

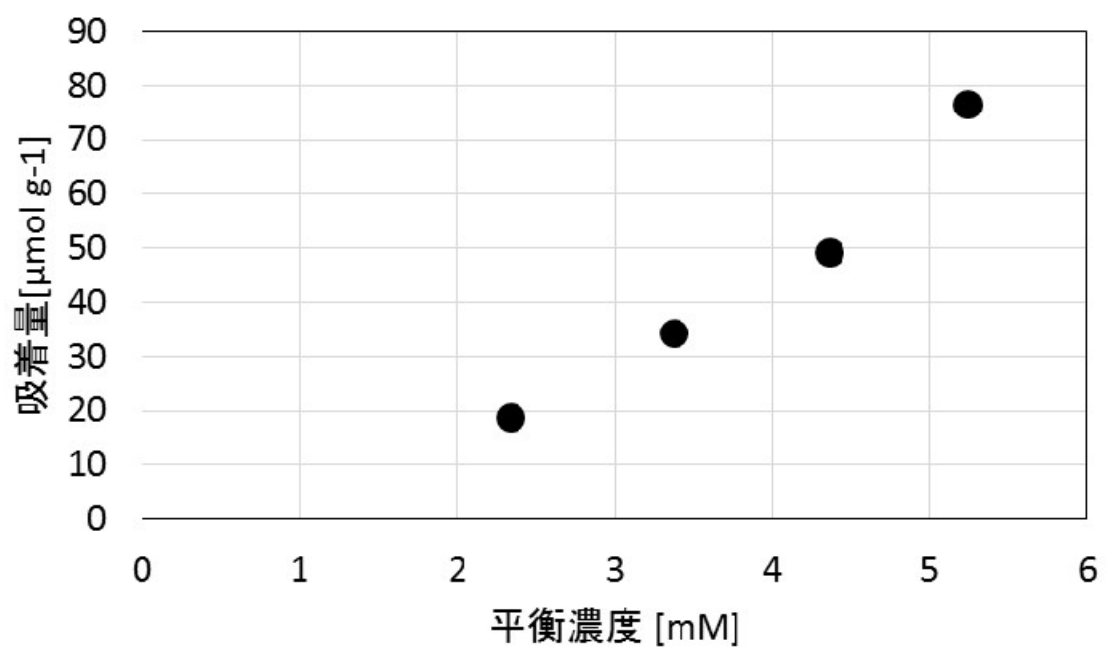


図 4.3 高温高圧時の吸着等温線(250°C、40 MPa、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ )

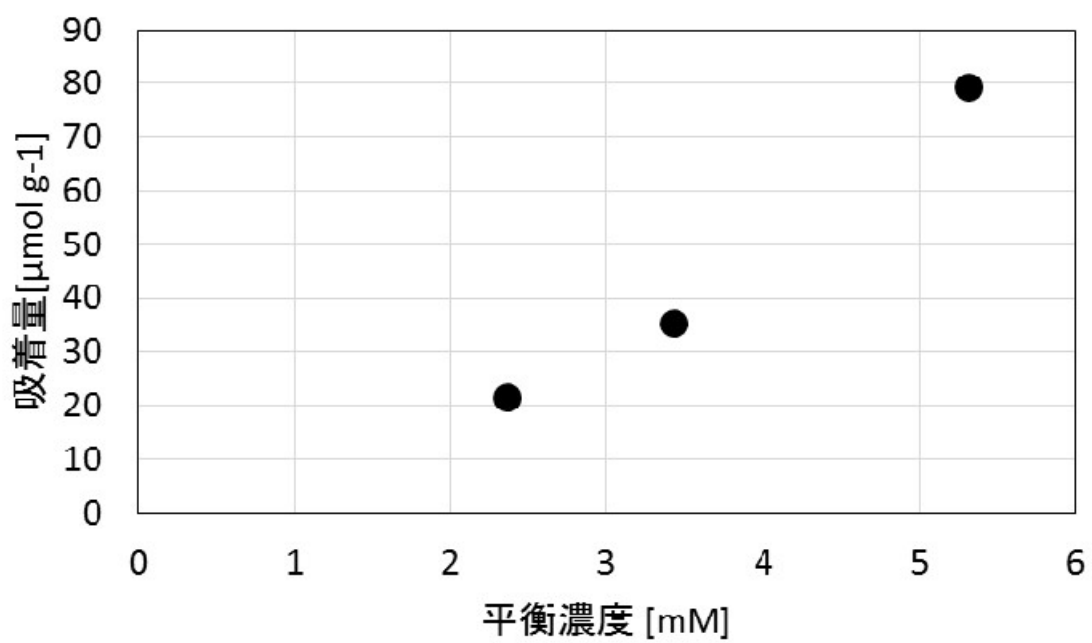


図 4.4 高温高圧時の吸着等温線(250°C、60 MPa、NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>)

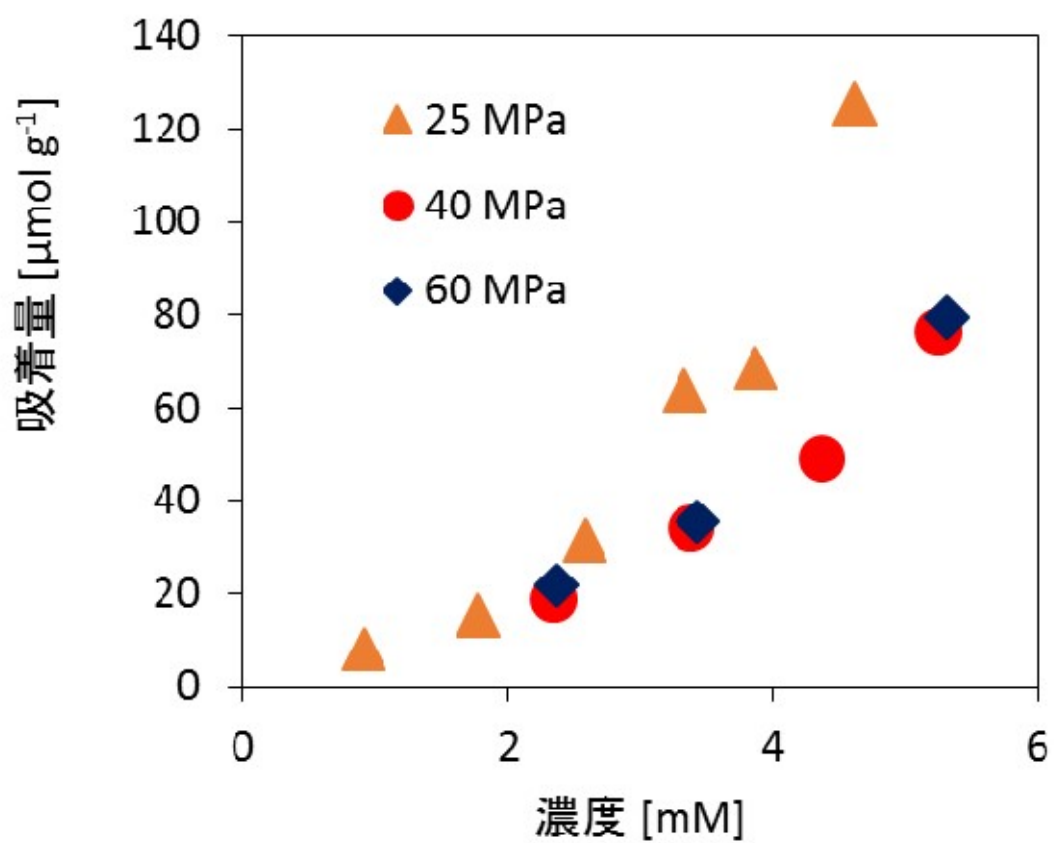
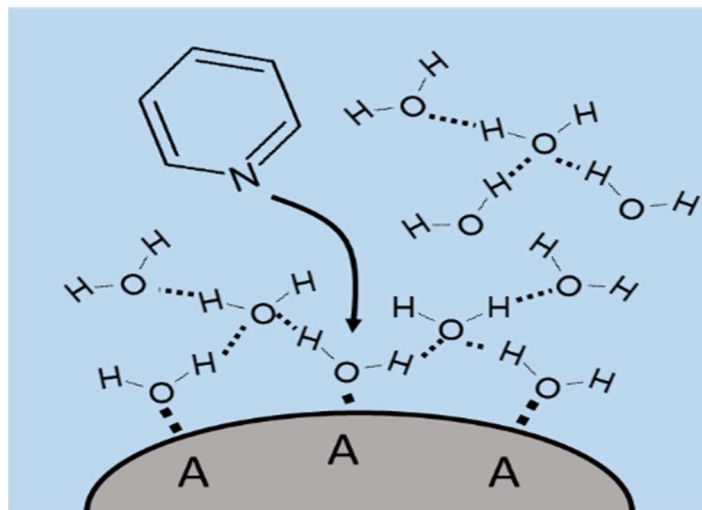


図 4.5 高温高圧時の吸着等温線(250°C、 $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ )





A: 活性点

図 4.6 水素結合ネットワークによる吸着阻害

## 5 章 高温高压水中の固体触媒が示す酸種

### 5.1 従来法による真空における固体触媒の表面性質評価

高温高压水中における固体触媒の表面性質を定量する前に、従来法を用いて固体触媒の表面性質(酸の種類)を評価した。固体触媒表面の酸種を評価する手法として、2,6-Dimethylpyridine 昇温脱離法(2,6-DMP-TPD 法)や、ピリジン吸着 FT-IR(Pyridine FT-IR)がある。今回は、Pyridine FT-IR のなかでも拡散反射法(DRIFTS)を使用した方法を使用した。

DRIFTS は、IR ビームが試料内部まで入り込み乱反射したビーム(拡散反射光)を、反射鏡のついた光学系で集光することで、赤外スペクトル情報が得られる。KBr 法などとは違い前処理を必要としないため、簡便に赤外スペクトルを測定することができ、また、磨り潰すことが難しい硬い試料の赤外スペクトル測定をすることもできる。しかし、一方で得られたスペクトルから定量的な計算はできず、一度縦軸を Kubelka-Munk 変換という操作を行う必要がある。本実験では、実験の結果が拡散反射率 100%を超えたことから、Kubelka-Munk 変換は行えず、IR スペクトルからのルイス酸、ブレンステッド酸それぞれの酸量の定量は行わなかった。

ピリジンが固体触媒の酸点に吸着したときの、赤外スペクトルのピーク位置は知られており、それらのピーク位置の中でも、特に  $1450\text{ cm}^{-1}$  と  $1540\text{ cm}^{-1}$  のピークは、それぞれルイス酸に吸着したピリジン、ブレンステッド酸に吸着したピリジン固有のピークであるため、それぞれの酸種を定量評価するときに使用されるピークである。また、これらの波数におけるピークの吸光係数は、それぞれ既往の報告から、ルイス酸に吸着したピリジンのピークが  $1.67\text{ cm mol}^{-1}$ 、ブレンステッド酸に吸着したピリジンのピークが  $2.22\text{ cm mol}^{-1}$ [20]と知られているため、精密に赤外スペクトルを測定することができれば、それぞれの酸量を定量することもできる。また、これらは似た値をとることから、直観的にルイス酸やブレンステッド酸の割合を理解できる。

本研究では、この Pyridine FT-IR DRIFTS を用いて真空中で触媒表面の活性点の性質を評価した。

### 5.1.1 Pyridine FT-IR を用いた固体酸触媒の酸性質測定

固体触媒が真空中で示す表面性質(酸の種類)を測定した。測定の手順としては以下の通りである。

1. 固体触媒の前処理として減圧状態にし、高温で保持する。
2. 測定温度に降温し、減圧状態のままバックグラウンド測定する。
3. ピリジン蒸気を導入することで吸着を行う。
4. 再び減圧してピリジン蒸気を取り除き、測定温度に降温したのち IR スペクトルを測定する。

条件としては、

前処理温度：300℃

前処理時間：1 時間 30 分

測定波数範囲：4000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$

バックグラウンド測定温度：30℃

ピリジン導入温度：200℃

ピリジン導入後の IR 測定温度：30℃

バックグラウンド測定の結果を図 5.1 に、ピリジンを吸着させて測定した IR スペクトルを図 5.2 に示す。このグラフから、ルイス酸を示す  $1450 \text{ cm}^{-1}$  におけるピークは確認できる。一方でブレンステッド酸を示す  $1540 \text{ cm}^{-1}$  におけるピークは確認できない。300℃で前処理を行い、水分子を完全にとばした状態では、本実験で使用した  $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$  ではブレンステッド酸を確認することができず、活性点はほとんどがルイス酸になっているということが分かる。

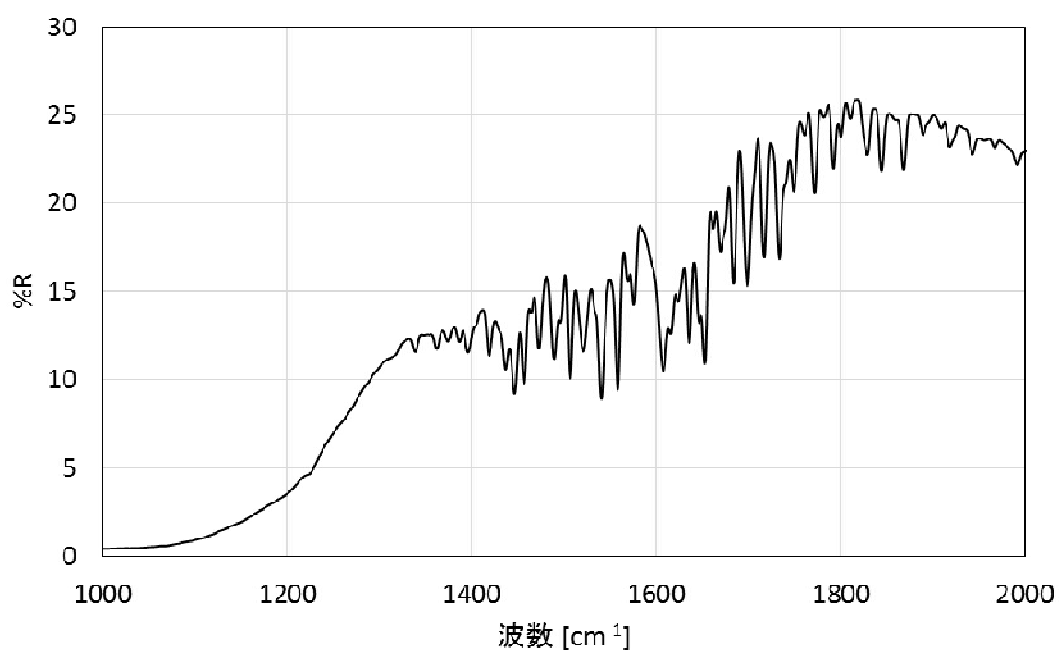
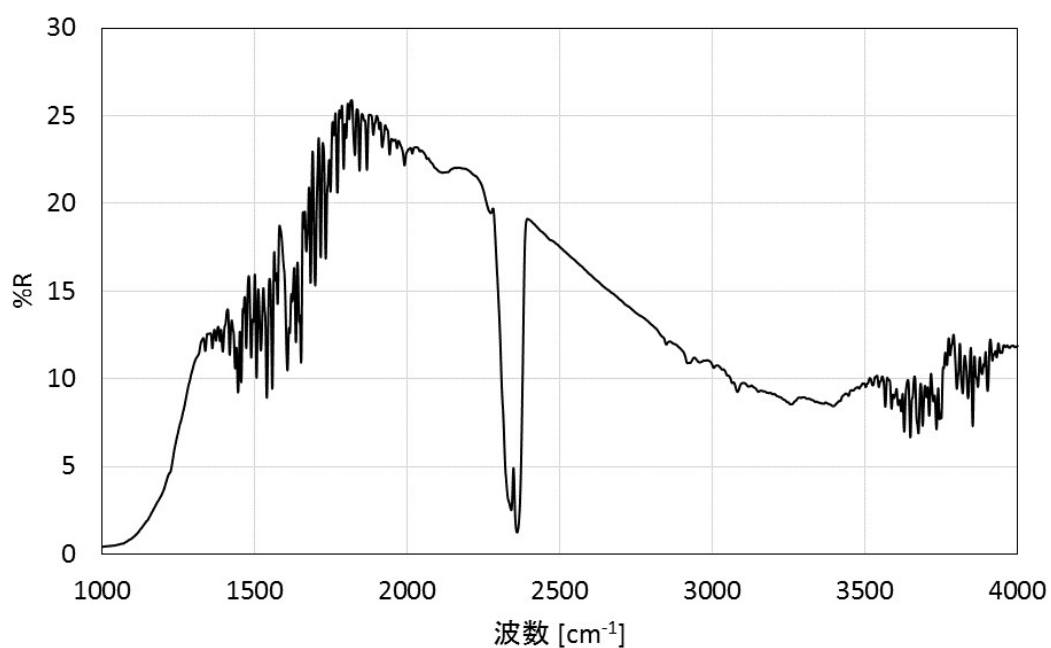


図 5.1 バックグラウンド IR スペクトル  
 (測定温度:30°C、使用触媒:NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (上:測定範囲全体 下:拡大図))

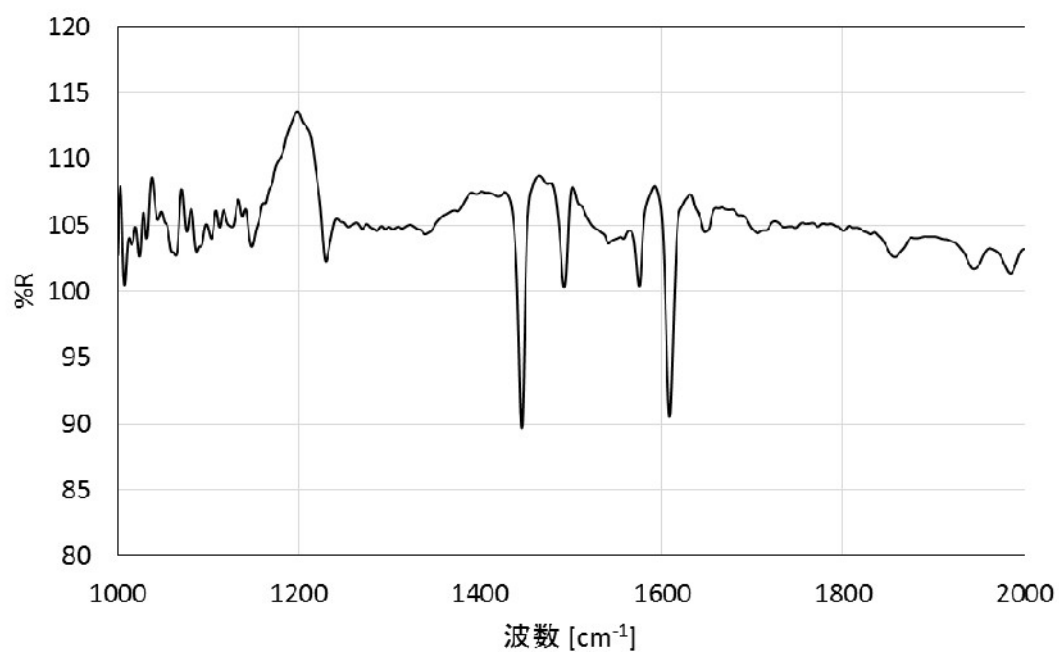
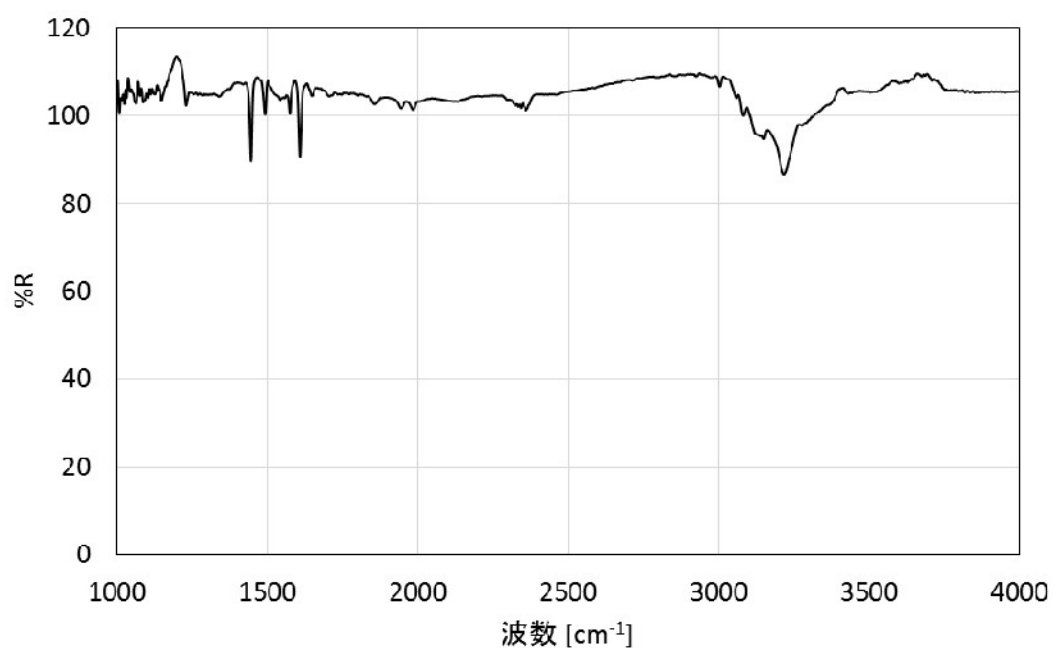


図 5.2 ピリジン吸着後 IR スペクトル  
(測定温度:30°C、使用触媒:NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(上:測定範囲全体 下:拡大図))

## 5.1.2 Pyridine FT-IR を用いた固体酸触媒の酸性質測定(水蒸気前処理)

5.1.1 で、300°Cで前処理を行い、固体触媒に吸着している水分子を脱離させた結果、固体触媒表面上の活性点は、ほとんどがルイス酸であり、ブレンステッド酸はないということが分かった。そこで、前処理後に水蒸気を導入することで、固体触媒の活性点で水分子を吸着解離させ、ルイス酸をブレンステッド酸にすることができるのではと考え、水蒸気で前処理をした条件で、IR スペクトルを測定した。また、同条件で測定するために、水蒸気処理する前にピリジン吸着を行った。測定の手順は以下の通りである。

### 加湿の手順

1. 固体触媒の前処理として減圧状態にして、高温で保持。
2. 測定温度に降温し、減圧状態のままバックグラウンド測定。
3. 加湿ヘリウムを導入。
4. 減圧し脱気することで水蒸気を取り除いた後、ピリジン蒸気を導入することで吸着を行う。
5. 減圧し脱気することでピリジン蒸気を取り除いた後、測定温度でスペクトル測定

### 無加湿の手順

1. 固体触媒の前処理として減圧状態にし、高温で保持
2. 測定温度に降温し、減圧状態のままバックグラウンド測定
3. ピリジン蒸気を導入することで吸着を行う。
4. 減圧し脱気することでピリジン蒸気を取り除いた後、測定温度でスペクトル測定

条件としては、

前処理温度：300°C

前処理時間：2 時間

測定波数範囲：4000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$

バックグラウンド測定温度：100°C

ピリジン導入温度：100°C

ピリジン導入後の IR 測定温度：100°C

無加湿条件でのバックグラウンド測定の IR スペクトルを図 5.3、ピリジン吸着後の IR スペクトルを図 5.4 に示す。また、加湿条件でのバックグラウンド測定の IR スペクトルを図 5.5、ピリジン吸着後の IR スペクトルを図 5.6 に示す。無加湿条件でピリジン吸着を行ったときは、5.1.1 の条件同様にブレンステッド酸を示すピークを確認することができず、ルイス酸を示すピークのみが確認された。加湿条件でピリジン吸着を行った際には、ルイス酸を示すピークとブレンステッド酸を示すピークが確認された。しかし、ブレンステッド酸を示すピークは非常に小さく、加湿条件でも活性点はほとんどルイス酸を示すことが分かった。

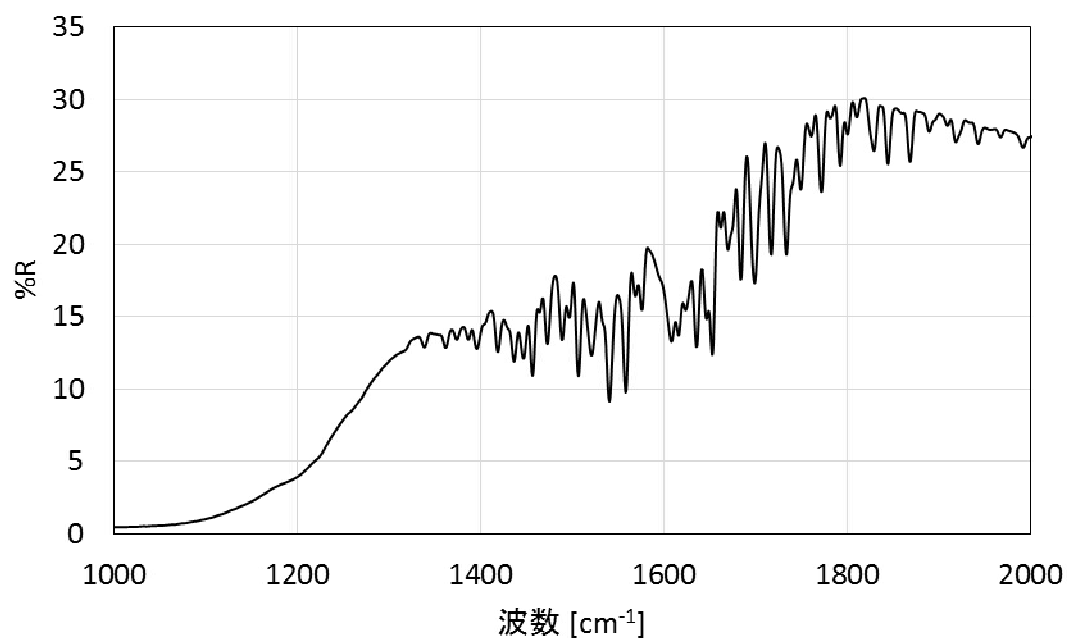
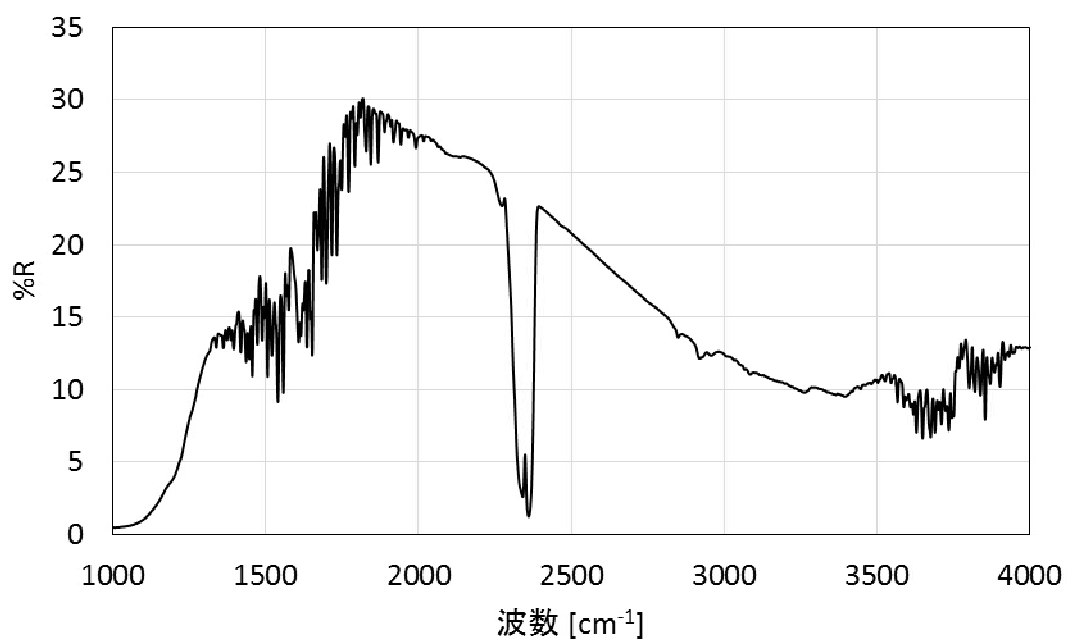


図 5.3 無加湿バックグラウンド IR スペクトル  
 (測定温度:100°C、使用触媒:NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(上:測定範囲全体 下:拡大図))



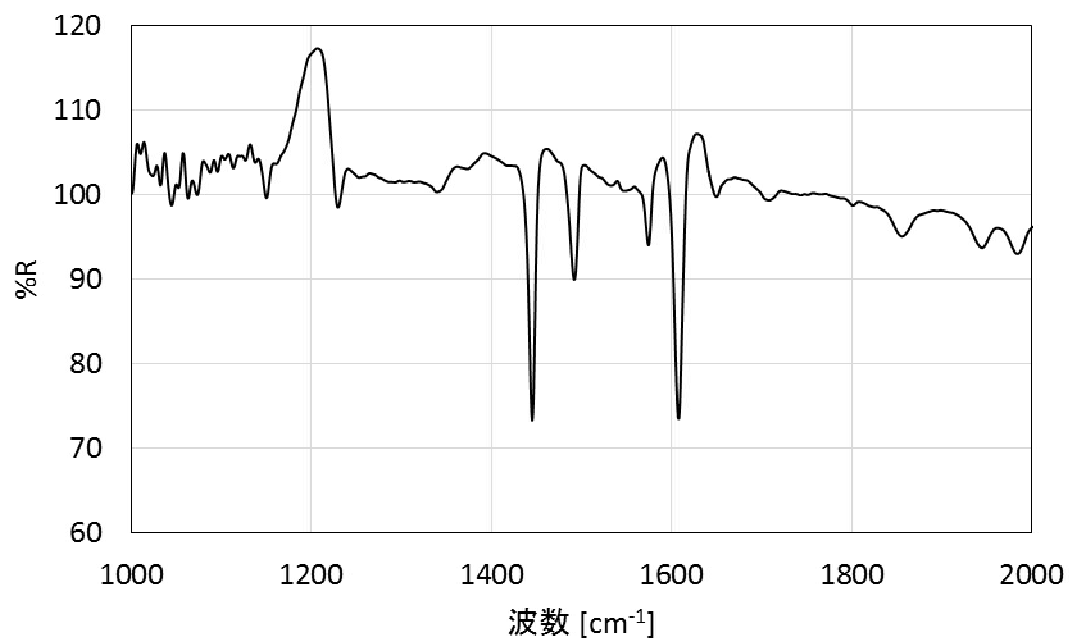
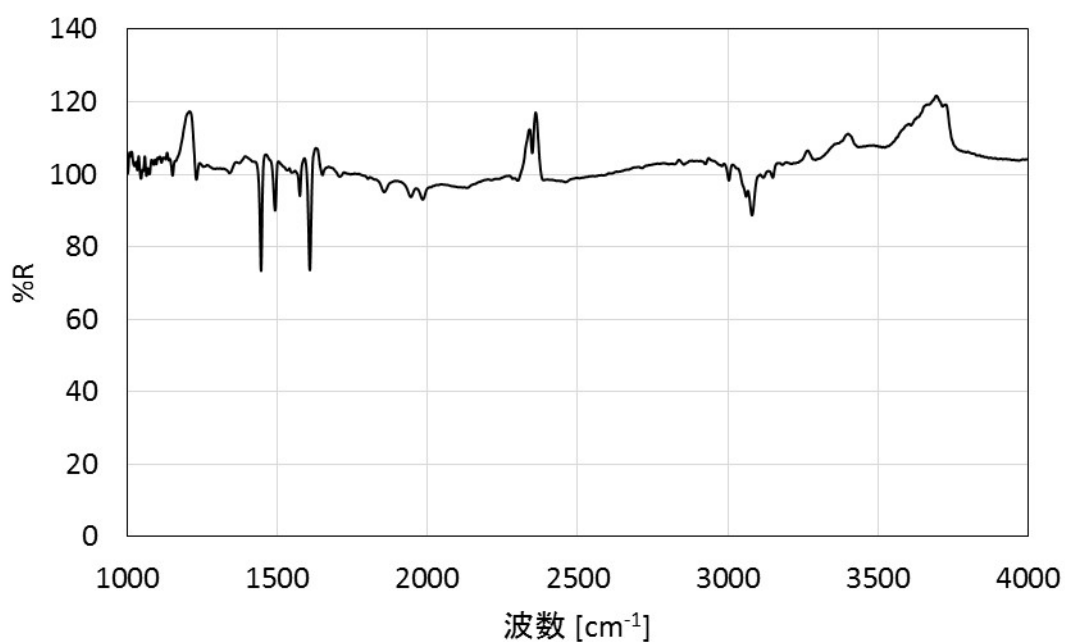


図 5.4 無加湿ピリジン IR スペクトル  
(測定温度:100°C、使用触媒:NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(上:測定範囲全体 下:拡大図))

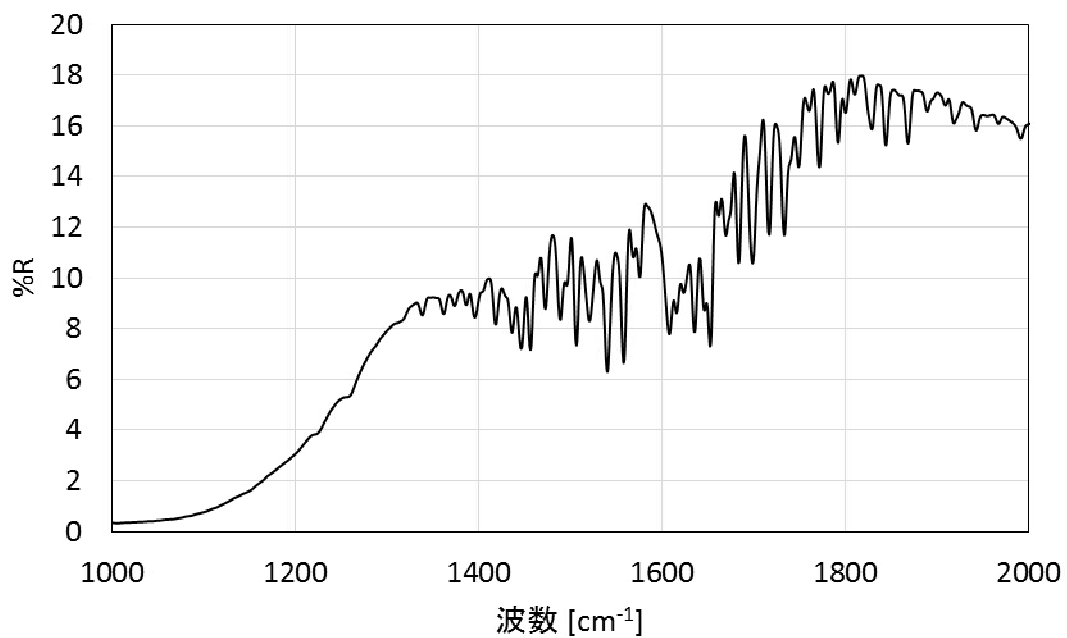
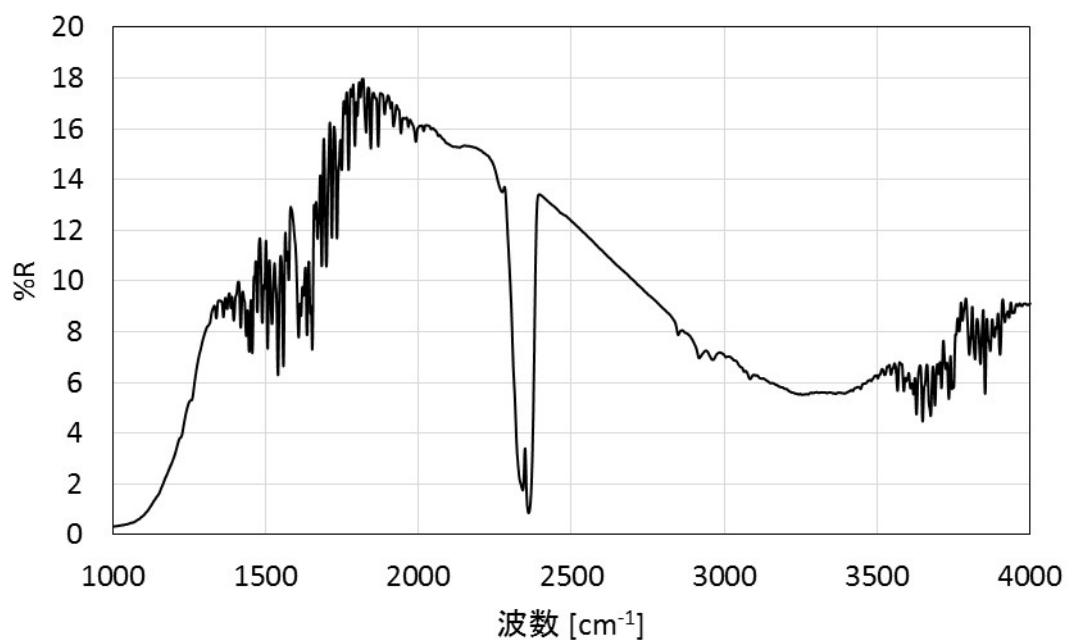


図 5.5 加湿バックグラウンド IR スペクトル  
 (測定温度:100°C、使用触媒:NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(上:測定範囲全体 下:拡大図))

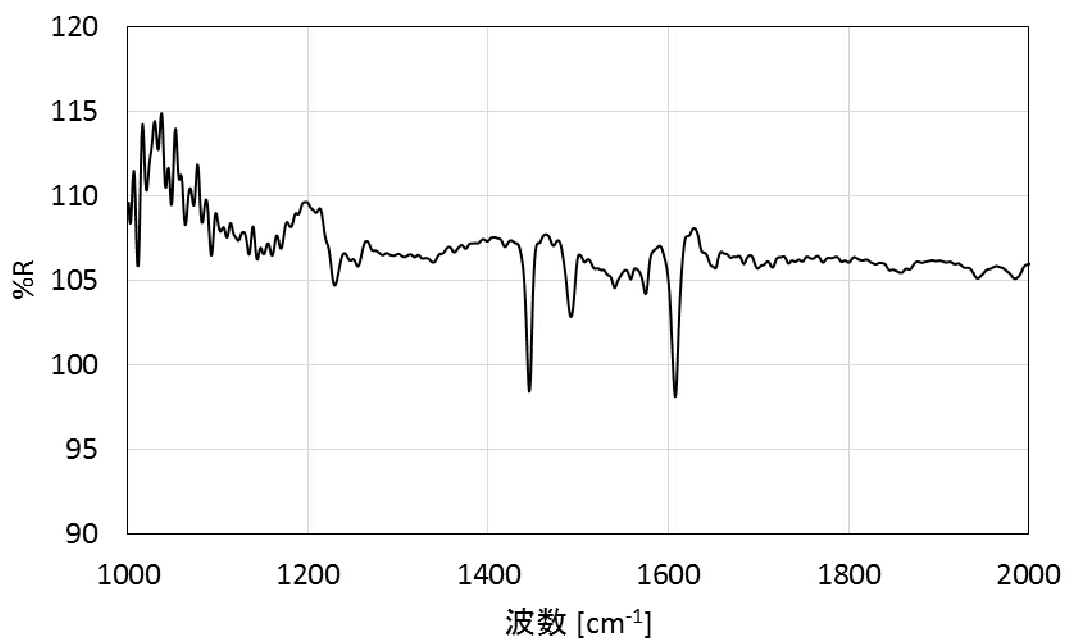
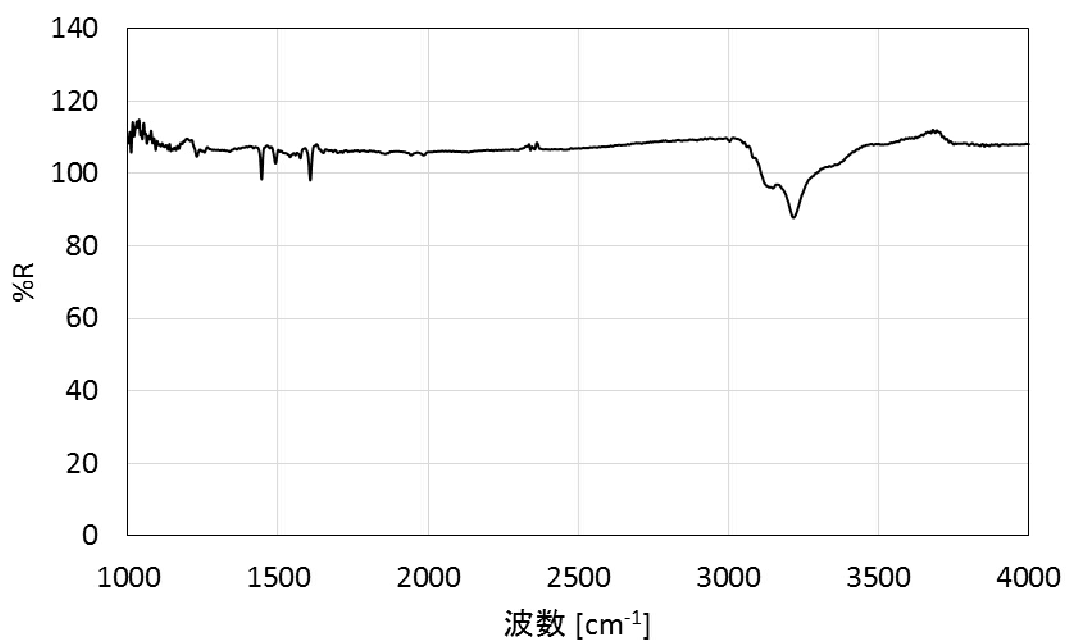


図 5.6 加湿ピリジン IR スペクトル  
(測定温度:100°C、使用触媒:NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(上:測定範囲全体 下:拡大図))

## 5.2 高温高压水中の固体触媒の酸種の評価

高温高压水が固体触媒の活性点の種類にどのような影響を与えるかを調べるために、高温高压水中の固体触媒が示すそれぞれの酸種の量の定量を行う必要がある。本実験では、循環型吸着実験装置を用いて、ピリジンやルチジンを固体触媒に吸着させることで、それぞれの酸種を定量する。ピリジンはブレンステッド酸にもルイス酸にも吸着するが、ルチジンは、その立体障害のために、ブレンステッド酸に選択的に吸着する。この現象を利用して、ルイス酸とブレンステッド酸を合わせた酸の全量をピリジンの吸着から評価し、ブレンステッド酸の量をルチジンの吸着から評価する。また、酸の全量とブレンステッド酸の量からルイス酸の量を評価する。

### 5.2.1 ルチジンの UV 吸収スペクトル

ルチジンの吸着実験を循環型吸着実験装置で行うために、ルチジンの UV 吸収スペクトルを測定した。循環型吸着実験装置の検出部は UV-detector であるため、最適な検出波長を求めた。

#### 測定条件

ルチジン濃度：1、3、5、7 mmol L<sup>-1</sup>

検出範囲：190 ～ 340 nm

セル長：1 cm

測定した UV スペクトルは、図 5.7～図 5.10 に示す。測定の結果、ルチジンはピリジンよりも UV 吸収が強く、5 mmol L<sup>-1</sup>でも UV 強度が測定限界を超えた。また、230 nm 付近で極値をとることから、230 nm 付近の波長で実験を行う必要があると分かった。また 230 nm 付近で、最小の吸光度をとったのは 228 nm であったため、循環型吸着実験装置の UV-detector の検出波長は 228 nm とする。また、228 nm における濃度と吸光度の関係を、図 5.11 に示す。7 mmol L<sup>-1</sup>でも直線上にのっていることから、実験は 7 mmol L<sup>-1</sup>までの吸着実験を行うことができると考える。

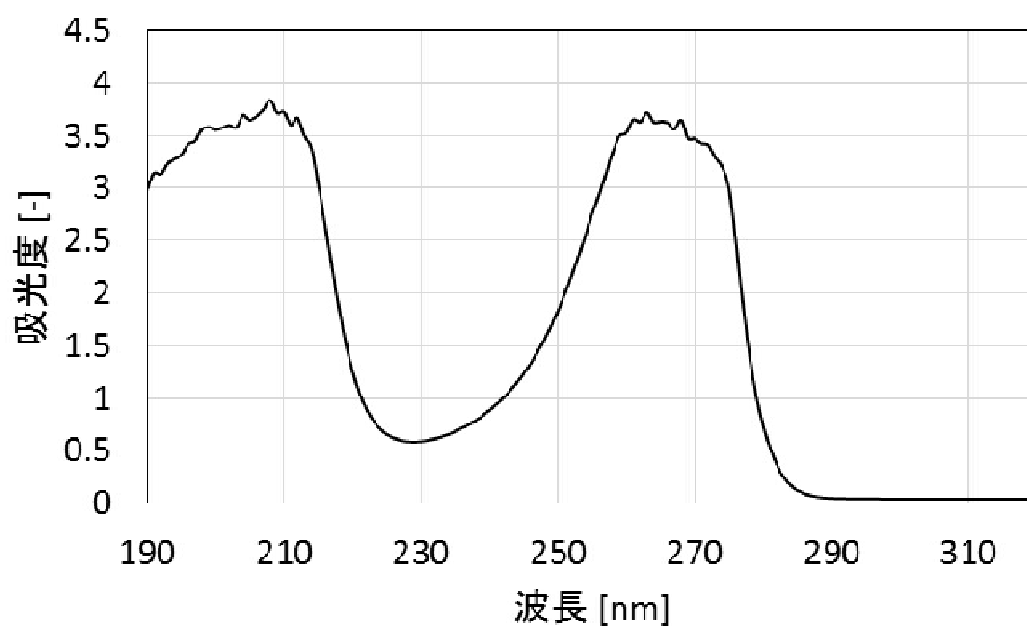


図 5.7 ルチジンの UV 吸収スペクトル(1 mM)

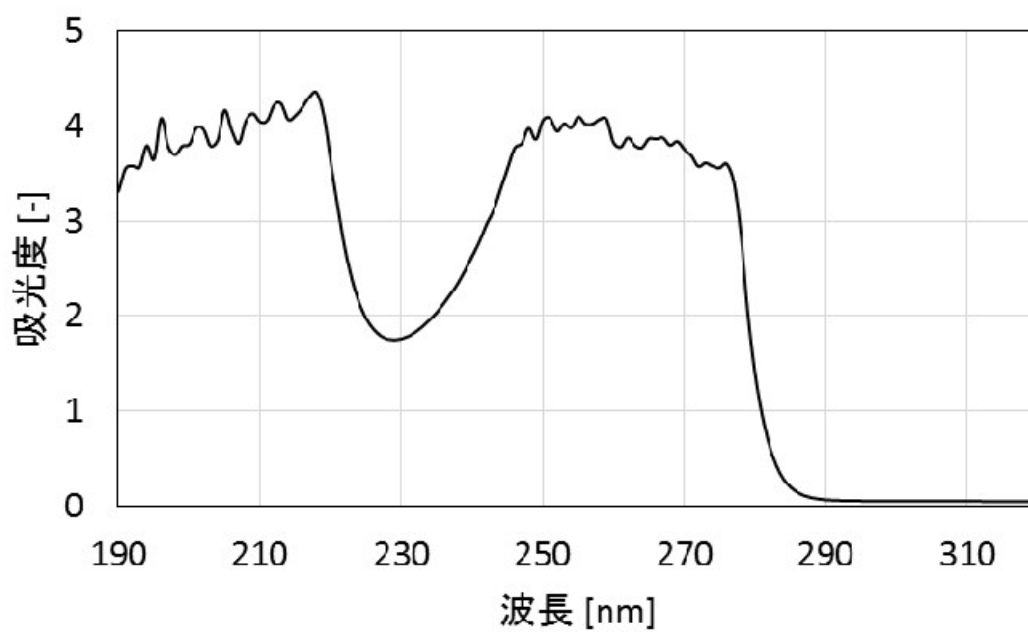


図 5.8 ルチジンの UV 吸収スペクトル(3 mM)

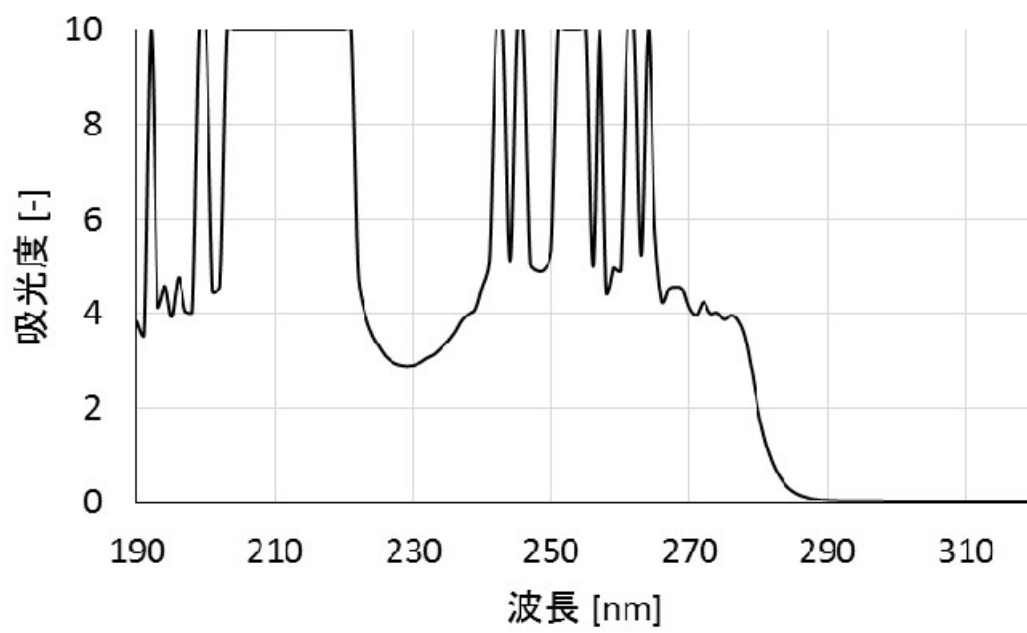


図 5.9 ルチジンの UV 吸収スペクトル(5 mM)

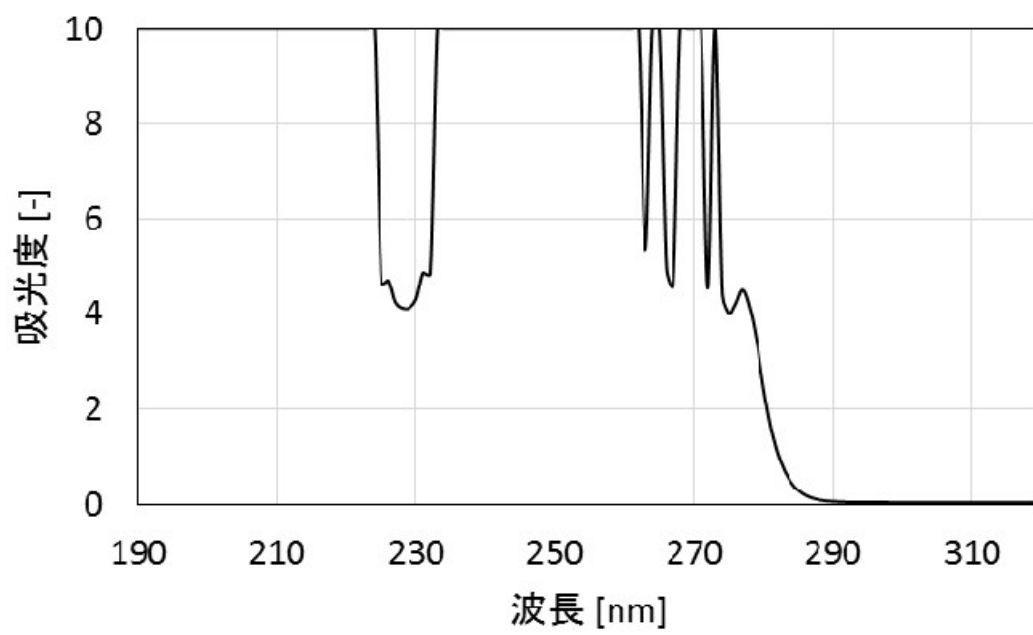


図 5.10 ルチジンの UV スペクトル(7 mM)



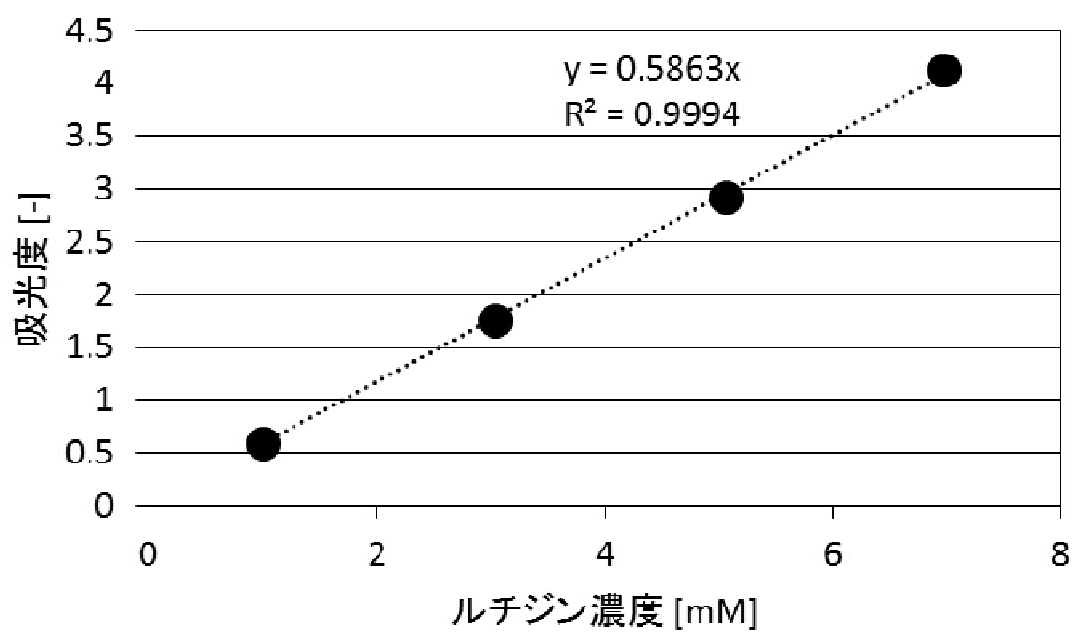


図 5.11 ルチジンの濃度-吸光度の関係(228 nm)

### 5.2.2 ルチジンの吸着によるブレンステッド酸量の評価

循環型吸着実験装置を用いたルチジンの吸着により、ブレンステッド酸の量を評価する。最初に、循環型吸着実験装置の検出部である HPLC UV detector のルチジン濃度の検量線を作成した。検量線作成後、循環型吸着実験装置を用いて吸着実験を行った。ルチジンの濃度を変化させることにより、濃度依存性の検討も行った。

#### HPLC UV-detector の検量線作成

条件

流量 : 1 mL min<sup>-1</sup>

検出波長 : 228 nm

ルチジン水溶液濃度 : 1、3、5 mmol L<sup>-1</sup>

上記の条件で、HPLC UV-detector にルチジン水溶液を流通させ、その時の検出強度を測定した。濃度と検出強度の関係から、検量線を作成し、その検量線を図 5.12 に示す。

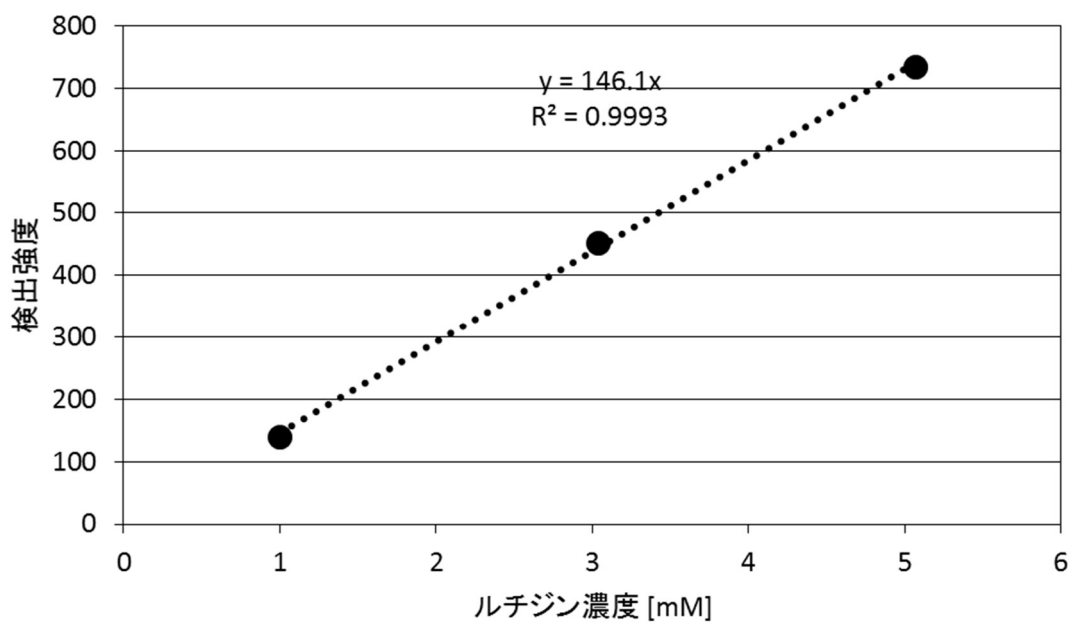


図 5.12 ルチジン濃度と検出強度の関係(228 nm)

高温高压水中で触媒にルチジンを吸着させたときの実験条件を以下に示す。この条件で、ルチジン水溶液を 1 mL ずつ流路に加え、吸着量の濃度依存性の実験を行った。

#### 実験条件

温度：250°C

圧力：25 MPa

固体触媒：NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

固体触媒充填量：0.209 g

流路内体積：22.5 mL

UV-detector 検出波長：228 nm

滴下ルチジン濃度：50 mmol L<sup>-1</sup>

循環水量：32.5 mL

吸着実験は、30 min 間安定した時の検出強度を用いて吸着量の定量を行った。ルチジン水溶液は、1 mL ずつ循環水中に加えることで濃度を変化させた。濃度を変化させた時の固体触媒へのルチジンの吸着量変化を図 5.13 に示す。吸着量の変化は、ピリジンの吸着実験同様に、下に凸の結果となった。これは、ピリジンの吸着同様に、温度 250°C、圧力 25 MPa の高温高压水中では、ルチジンの水和効果が強くなっていることや、触媒表面近傍の水分子の水素結合ネットワークが強固になることで、触媒とルチジンの相互作用が弱くなっているということが考えられる。

また、同様の条件(温度 250°C 圧力 25 MPa)でピリジンの吸着実験を行った結果と、ルチジンの吸着実験を行った結果を図 5.14 に示す。ピリジンの吸着量とルチジンの吸着量から、今回の実験条件(温度 250°C 圧力 25 MPa)では、NbO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 上の活性点はほとんどブレンステッド酸であるという可能性が示唆された。

固体触媒表面の酸の種類は、高温高压水中(250°C、25 MPa)で測定した結果と、真空中で測定した結果が異なった。加湿を行って FT-IR で分析した結果、ほとんどがルイス酸であるという結果であった。これは、高温高压水中という場が、触媒表面上の水分子を解離吸着させることによってブレンステッド酸性を示したということが考えられ、in-situ で固体触媒の物性を評価することが重要であるということを示唆している。

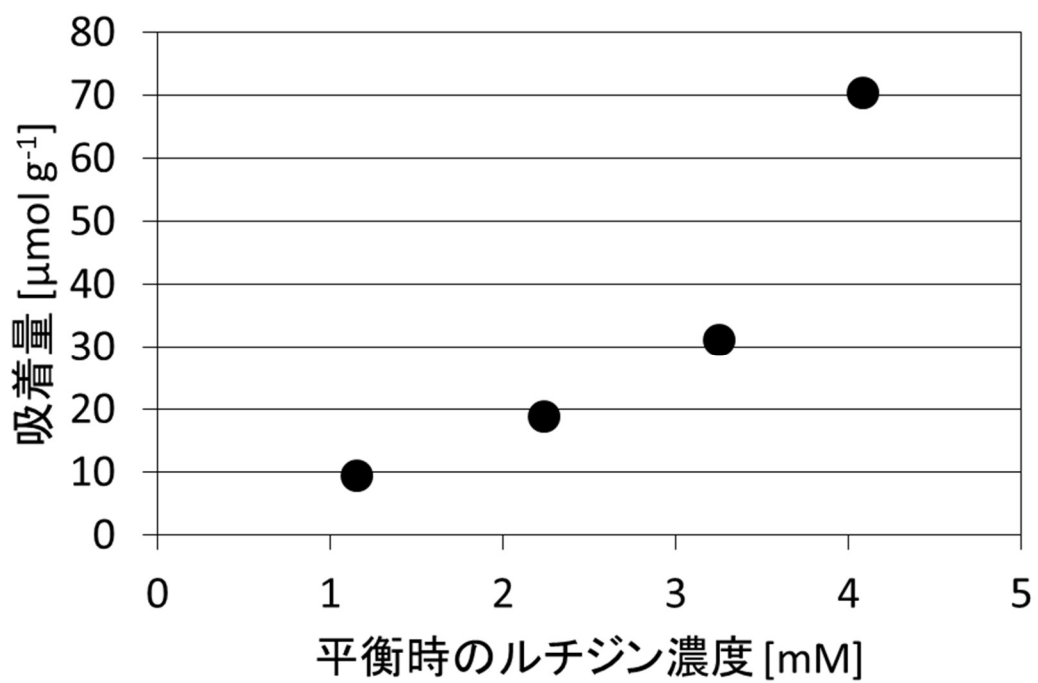


図 5.13 ルチジン吸着量の濃度依存性  
(触媒: $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ 、温度: $250^\circ\text{C}$ 、圧力: $25\text{ MPa}$ )

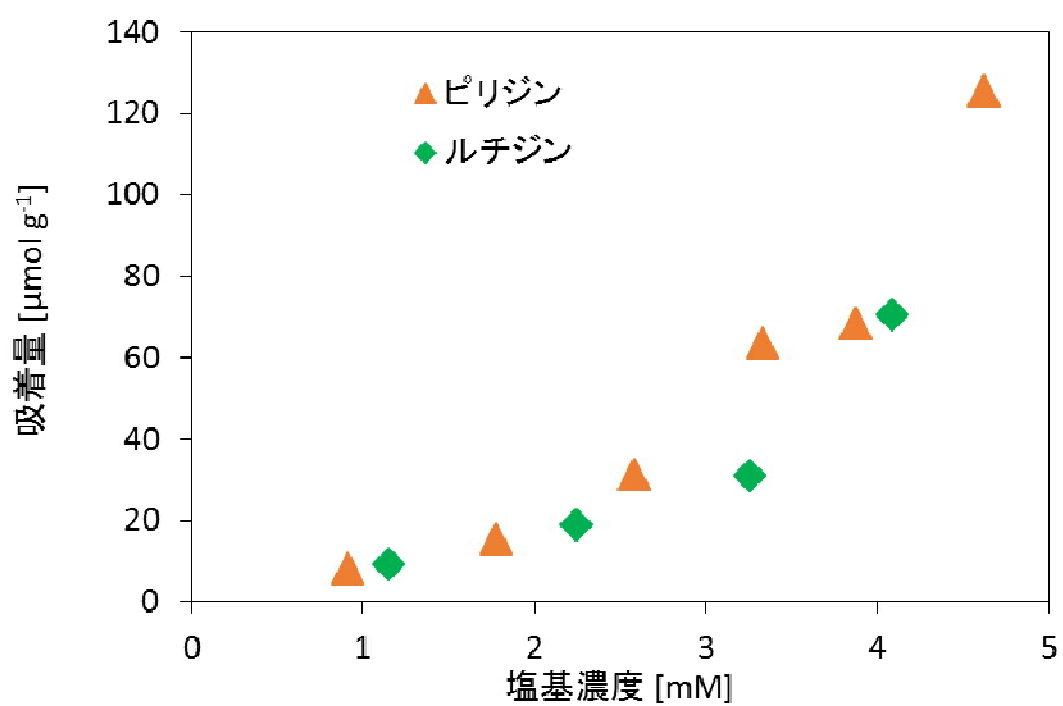


図 5.14 ピリジンとルチジン吸着量の濃度依存性  
 (触媒: NbOx/TiO<sub>2</sub>、温度: 250°C、圧力: 25 MPa)

## 6章 結言

### 6.1 まとめ

本研究では、固体触媒に対して高温高压水という場が与える影響を評価した。また、そのために吸着現象を利用した、循環型吸着実験装置を作成した。循環型吸着実験装置は、高温高压水中の固体触媒の酸性質を評価するために作成したもので、固体触媒への高温高压水の影響を解明するための一助となることを期待している。

本研究で検討した実験条件では、高温高压水中の固体触媒への吸着現象は、圧力の増加とともに阻害されるということがわかった。その阻害は、高温高压水の誘電率増加に伴い、ピリジン分子がバルクの高温高压水中に存在することが安定化されたことによるものと、密度増加に伴った、固体触媒表面近傍の水素結合ネットワークによるものという可能性が示唆された。

また、本研究で検討した触媒は、高温高压条件(250°C、25 MPa)では、その活性点はほとんどがブレンステッド酸として機能していることが示唆された。これは、高温高压水という場が重要であり、固体触媒の周囲に、イオン積の高い高温高压水が多量に存在することで、固体触媒表面上の水分子の吸着解離が起きたということが考えられる。従来法の Pyridine FT-IR で加湿処理後に測定した場合では、微量のブレンステッド酸を示す活性点は存在するが、ほとんどはルイス酸を示したことから、水分子が存在するだけでは、固体触媒表面での吸着解離は起こりにくいということが分かった。このことから、高温高压水中の固体触媒の表面性質を評価するためには、*in-situ* で評価することが重要であると考え、本研究で提案したような手法を用いて固体触媒の表面性質を測定することの重要性を示した。

### 6.2 今後の展望

本研究では、固体触媒の種類を変化させることや、他の温度、圧力条件での実験を行わなかった。本研究で使用した固体触媒とは異なる活性点強度を持った固体触媒の使用や、水の物性が大きく変化する臨界点近傍での実験を行うことで、固体触媒が本来持つ酸性質の影響や、高温高压水の物性の影響を検討できると考える。また、常温での吸着実験などを行うことで、水分子が多量に存在すれば、ブレンステッド酸を示すのか、それともイオン積の高い高温高压水を使用したからブレンステッド酸を示したのかということが解明できると考える。

<参考文献>

- [1] 化学工学会超臨界流体部門編, *超臨界流体入門*, 丸善, 2008
- [2] Shane A. Nolen *et al.*, *Green Chem.*, **5**(2003)663-669
- [3] 上松敬禧ら, *触媒化学*, 朝倉書店, 2012
- [4] 田部浩三, *触媒の働き*, 化学同人, 1988
- [5] M. Watanebe *et al.*, *appl. Catal.*, **219** (2001) 149-156
- [6] C. M. Comisar *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(2008)577-584
- [7] A. Saito *et al.*, *Green Chem.*, **11**(2009)753-755
- [8] S. E. Hunter and P. E. Savage, *Ind. Eng. Che. Res.*, **42**(2003)290-294
- [9] Y. Ikushima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(2000)1908-1918
- [10] Y. Ikushima *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **58**(2003)935-941
- [11] 生島 豊, *触媒*, **47**(2005)600-605
- [12] J. An *et al.*, *J. Org. Chem.*, **62**(1997)2505-2511
- [13] J. D. Taylor *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(2001)67-74
- [14] K. Tomita *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(2004) 2345-2348
- [15] M. Akizuki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **56**(2011)14-20
- [16] M. Akizuki and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, **84**(2013)36-42
- [17] 大木道則ら, *触媒事典*, 東京化学同人, 1994
- [18] N. Crain *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(1993)2259-2268
- [19] M. Hoffmann *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(1997) 3811-3817
- [20] T. Barzetti *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(1996) 1401-1407



## 謝辞

本論文は、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 大島研究室で研究した成果をまとめたものです。

主査である大島義人教授には、研究の場を与えてくれたことを深く感謝しています。また、ゼミやディスカッションで指摘をいただく度に、自分の考えてもいなかった方面からの知見を得ることができました。まとまっていない私の頭の中の考えを解きほぐし、整理していただいたことも多くあり、非常に私の研究の助けになりました。深く感謝申し上げます。副査である布浦鉄兵准教授には、面談の度に私の研究を知らない人が気になる点などを列挙していただきました。本研究で、吸着等温線の実験を行ったのも、布浦先生の助言がきっかけとなりました。深く感謝申し上げます。大島研と合同でゼミを行っている大友順一郎准教授は、エネルギーに関する最先端の研究について知る機会をくれたことに感謝しております。自分の研究分野以外の話を頻繁に聞くことができたのは大友先生のおかげだと思っています。秋月信助教は、私の研究内容に関して一緒に考察を行っていただいたことや、新しい実験を行う際のアドバイスなどしていただきました。秋月先生なしには私の研究は遅々として進まなかったことだと思います。感謝の気持ちが絶えません。根津友紀子特任研究員には、研究室の運営に必要なことを多く教えていただきました。深く感謝申し上げます。信州大学の嶋田五百里助教には、分析装置を貸していただき本当に感謝しています。また、私がこうして東京大学大学院で修士論文をまとめることができたのも、東京大学大学院の受験を勧めてくれた嶋田先生のおかげだと思っています。深く感謝申し上げます。先輩方には、研究室のルールや実験装置の使用方法など様々なことを教えていただき、感謝しております。同期にも恵まれ、土日や深夜などに学校にきても誰かがいることから、さみしさを感じることはありませんでした。後輩にも恵まれたと感じています。後輩たちは愉快的な人間が多く、毎日笑っていられたのも後輩たちがいたからだと思います。

修士論文をまとめることができたのは、私の大学院生活に関わった全ての人のおかげです。私の大学院生活に関わったすべての人に深く感謝しております。

2017年2月22日

井上拓紀