

# 層状固体酸触媒調製の効率化を目指した高温高压水の利用

2017年3月修了 環境システム学専攻 47-156668 佐々木 菜

指導教員：大島 義人 教授

キーワード：高温高压水、層状固体酸触媒、プロトン交換、構造変化

## 1. 研究背景

固体触媒は均一系触媒と異なり、再利用が可能、溶媒からの分離回収が容易などの環境負荷が小さいという特徴があることに加え、反応器を腐食しないという特徴もあり注目されている。その一種である層状固体触媒は、分子内に層状構造を持つ固体触媒のことを指す。中でも  $\text{HNbMoO}_6$ 、 $\text{HTaMoO}_6$ 、 $\text{HTaWO}_6$  などの

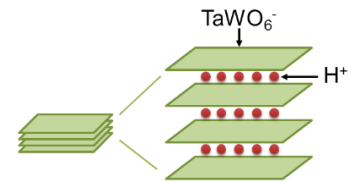


Fig.1  $\text{HTaWO}_6$  の構造の概要

金属酸化物は層間距離が  $5\sim 10 \text{ \AA}$  程度であり、層構造の内部に強い酸点を有することが知られている<sup>[1]</sup>。通常これらの層状固体酸触媒は層間へのインターカレーション（層間に反応物質が入り込むこと）が困難であり、酸点が作用して反応を促進する効果が低いため、層を剥離してシート状の触媒として利用されている。既往の研究では、層状固体触媒を高温高压水中で用いることにより、新たな反応場の開発が検討されている<sup>[2]</sup>。この研究では、アミドの加水分解反応系において層状固体触媒が酸触媒効果を発現すること、また、常温では起きにくいとされているインターカレーションが1時間程度でも起きることが報告されている。

また、高温高压水は反応だけでなく、層状固体触媒の調製への利用も見込まれる。例えば、層状固体触媒である  $\text{HTaWO}_6$  の調製において、まず固相法で前駆体となる  $\text{LiTaWO}_6$  を合成し、続いて濃硝酸で2週間攪拌することでプロトン交換を行い、その後塩基を加えて層を剥離する。これらのうちプロトン交換の工程について考えると、高濃度の  $\text{HNO}_3$  を使用するために環境負荷が高く、また2週間の攪拌が必要となることは調製する上での課題となる。そこで、高温高压水を用いてプロトン交換工程における環境負荷の低減及び所要時間の短縮を目指すことを考えた。高温高压水はイオン積が高いことに加え、高拡散性を有することから、プロトン交換が促進されることが期待される。また、高温であり、拡散性が高いため、酸を添加する場合もその使用量を削減できる可能性がある。

## 2. 研究目的

本研究では、層状固体触媒と高温高压水の組み合わせにより、新規触媒調製法や反応場といった新たな高温高压水の利用可能性を明らかにすることを目的とする。特に、高温高压水を用いて金属酸化物である層状固体酸触媒の調製のプロトン交換工程を簡略化した結果を報告し、新たな調製方法の提案を行う。また、実験結果より層状固体酸触媒の調製において高温高压水が与える影響を明らかにする。

## 3. 実験手法

$\text{LiTaWO}_6$  は固相法<sup>[3]</sup>にて調製した。高温高压水処理の実験は Fig.2 に示す固定床流通式管

型実験装置を用いて行った。0.200 g の  $\text{LiTaWO}_6$  を反応管に入れ、 $300^\circ\text{C}$ 、10 MPa でそれぞれ 1 h, 3 h, 6 h, 12 h 処理した。処理液は、 $\text{H}_2\text{O}$ 、10 mM  $\text{HNO}_3$  の 2 種類を用い、流量は 1.0 mL/min とした。処理前後の試料は XRD、BET、SEM にて分析を行った。処理中の流出液は、1 時間経過ごとに回収してそれぞれ ICP-MS で分析した。また、処理後の試料

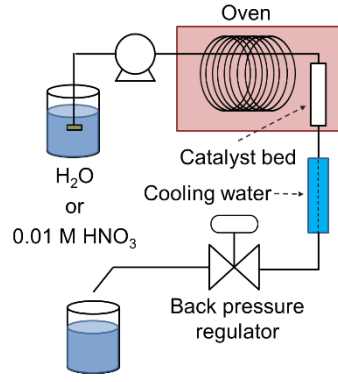


Fig.2 実験装置概略図(流通式)

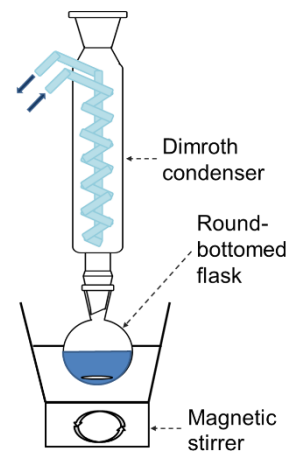


Fig.3 エステル化実験装置

料を用いて酢酸とエタノールのエステル化反応を行い、活性評価を行った。反応は、Fig.3 に示すように、還流冷却器を取り付けた丸底フラスコに反応物質と処理後の触媒、攪拌子を入れ、一定温度に設定したウォータースバス中に固定することで一定の反応温度を保つようにして行った。反応条件は、反応物質：酢酸 0.100 mol、エタノール 1.00 mol、処理後の試料：0.141 g、反応時間：4 h、反応温度： $70^\circ\text{C}$  である。反応後の液体は GC-FID を用いて分析した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 高温高压水、高温高压硝酸水溶液によるプロトン交換処理の結果比較

まず、高温高压水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）で処理を行い、プロトン交換を試みた。Fig.4 に示した XRD 測定の結果から、高温高压水で 3 h 処理した場合、原料である  $\text{LiTaWO}_6$  の結晶構造から大きくは変化していないことがわかる。また SEM 像についても大きな変化は確認されなかった。続いて、プロトン交換に関係する低角側の XRD 測定結果を Fig.5 に示す。プロトン交換が進行した場合、 $9.7^\circ$  付近にある層状構造を示す (0 0 1) ピークの位置が  $6.9^\circ$  付近に変化すると報告されている<sup>[4]</sup>が、 $\text{H}_2\text{O}$  のみを流通した場合、プロトン交換は全く進んでいないことが明らかになった。

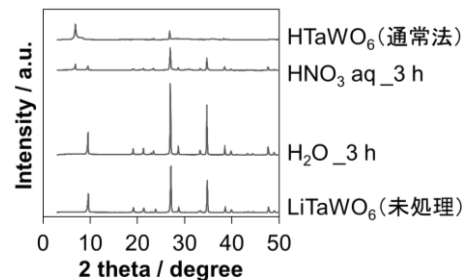


Fig.4 プロトン交換後の試料のXRDパターン (処理液による比較)

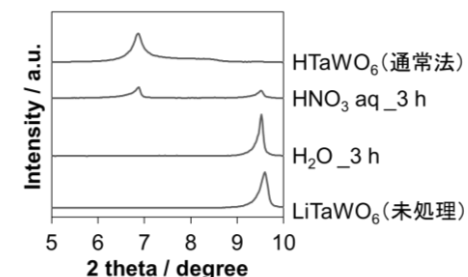


Fig.5 プロトン交換後の試料のXRDパターン (処理液による比較、低角側)

次に、10 mM の高温高压硝酸水溶液（ $\text{HNO}_3$ ）を用いて 3 h 処理を行った。なお、この条件ではプロトン交換に必要な 1.76 当量の  $\text{H}^+$  を流していることになる。Fig.4 より、高温高压の希硝酸で 3 h 処理した場合も、原料である  $\text{LiTaWO}_6$  の結晶構造から大きくは変化しないことがわかる。また SEM 像についても同様であった。一方、Fig.5 からは、 $\text{HNO}_3$  を少量添加することでプロトン交換が進行することが確認された。

### 4.2 高温高压硝酸水溶液によるプロトン交換処理の時間比較

続いて、10 mM の  $\text{HNO}_3$  を用い、処理時間を変化させた検討を行った。Fig.6 より、高温高圧硝酸水溶液中で 6 h 以上処理すると、原料である  $\text{LiTaWO}_6$  の結晶構造から変化し、目的物質である  $\text{HTaWO}_6$  の結晶構造に近くなるのがわかる。また、Fig.8 に示す SEM 像より、このとき表面構造も変化していることが示され、6 h 以上処理すると構造が変化していることが視覚的にも確認できた。

次にプロトン交換による低角側ピークの変化に着目すると、Fig.7 より、1 h の処理ではプロトン交換が進行はしているものの、位置が  $9.7^\circ$  付近までは移動していないことがわかる。これは、通常 2 週間かけて行うプロトン交換工程を 1 週間しか行わなかった試料にも見られる現象である。一方、6 h 後には Li 体の部分がほとんどなくなっていることが確認でき、処理時間を長くすることでプロトン交換が進行することが示された。ところが、12 h 処理した場合は、プロトン交換されたピークが消失しており (Fig.7)、プロトン交換を行うには処理時間が長すぎることが示唆された。

Fig.9 に、処理時間 1 時間ごとに採取した処理液中に含まれる  $\text{Li}^+$  濃度から、それまでの時間のプロトン交換処理において溶出した  $\text{Li}^+$  の物質量の合計を求め、それが試料に含まれている  $\text{Li}^+$  の全物質量に占める割合を示した。Fig.7 よりプロトン交換が途中までしか進行していない処理時間 1 h 後には、 $\text{Li}^+$  は 50% 程度しか溶出していないことが確認できた。一方、 $\text{LiTaWO}_6$  のピークが残っている処理時間 3 h 後には 83% 以上の  $\text{Li}^+$  が溶出していること、 $\text{LiTaWO}_6$  のピークがほとんどなくなっている処理時間 6 h 後には 95% 以上の  $\text{Li}^+$  が溶出していることが判明した。プロトン交換は処理開始後 6 h 経過した時点でほぼ完了しており、6 h 以上処理しても構造の変化が起きるだけである可能性がある。また、Fig.7 で処理時間 1 h 後の試料の大きい方の層間距離が  $\text{HTaWO}_6$  のそれに満たないのは、プロトンと  $\text{Li}^+$  がそれぞれ 50% 程度ずつ存在する際にはプロトンが層間に入り込みきらないものの、入り込む過程の初期に少し層間が開くからなのではないかと考えられる。また、処理時間が長くなるにつれて  $\text{Li}^+$  の流出量が下がっていくが、これは最初のうち

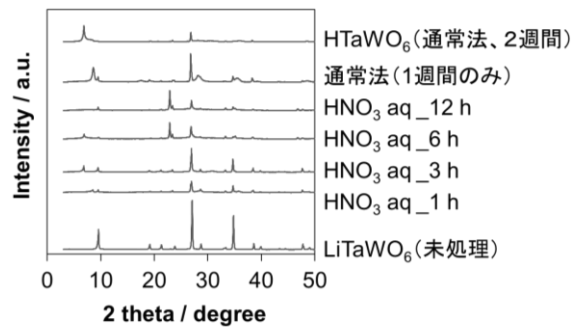


Fig.6  $\text{HNO}_3$  aq でプロトン交換後の物質の XRD パターン (時間比較)

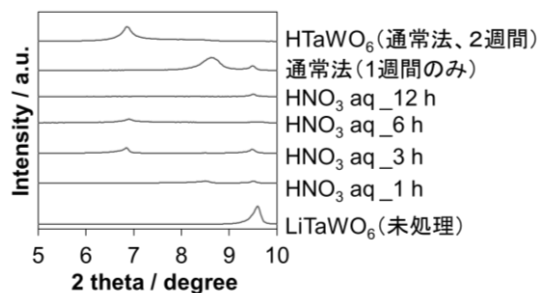


Fig.7  $\text{HNO}_3$  aq でプロトン交換後の物質の XRD パターン (時間比較、低角側)

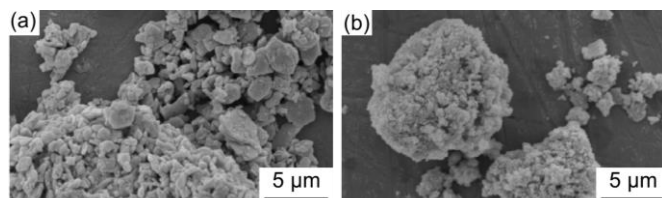


Fig.8 SEM 画像 (a): 未処理の  $\text{LiTaWO}_6$   
(b):  $\text{HNO}_3$  aq で 6 h 処理した後の試料

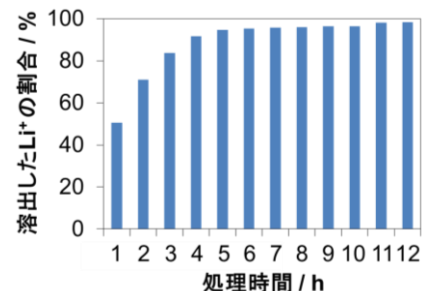


Fig.9  $\text{HNO}_3$  でプロトン交換後の廃液中における  $\text{Li}^+$  の総物質量

はプロトンがアクセスしやすい位置にある Li<sup>+</sup>が流出するが、処理時間が長くなるにつれてアクセスしにくい奥の方にある Li<sup>+</sup>しか残っていない状態になるからであると推察される。

#### 4.3 モデル反応によるプロトン交換後の試料の活性評価

プロトン交換後の試料を BET でキャラクターリゼーションしたが、大きな違いは確認できなかった (Table 2)。また、酢酸とエタノールのエステル化反応で活性評価を行った結果を Table 2 に示す。触媒を入れなかった際の反応結果と比較すると、未処理の LiTaWO<sub>6</sub> は触媒としての効果をほとんど示さないことがわかる。Fig.5、Fig.7 の結果と合わせると、プロトン交換があまり進行していない高温高压水で

Table 1 HNO<sub>3</sub>でプロトン交換後の試料の活性評価

試料	表面積 / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	酢酸エチルの収率 / %
触媒なし	—	6.1
LiTaWO <sub>6</sub> (未処理)	2.10	7.1
H <sub>2</sub> O_3 h	1.78	8.7
HNO <sub>3</sub> aq_3 h	1.72	13.7
HNO <sub>3</sub> aq_6 h	測定できず	14.5
HNO <sub>3</sub> aq_12 h	測定できず	7.9
HTaWO <sub>6</sub> (既存法)	2 <sup>[5]</sup>	14.8

3 h 処理した試料は未処理の LiTaWO<sub>6</sub> と同程度の活性しか示さないのに対し、プロトン交換が進行している 10 mM の HNO<sub>3</sub> で 3 h、6 h 処理した試料の活性は目的物質である HTaWO<sub>6</sub> の活性に近いと言える。プロトン交換が進行した際に現れる 6.9° 付近のピークが出現しなかった 10 mM の HNO<sub>3</sub> で 12 h 処理した試料の活性は、未処理の LiTaWO<sub>6</sub> や高温高压水で 3 h 処理した試料の活性よりは高く、10 mM の HNO<sub>3</sub> で 3 h、6 h 処理した試料の活性よりは低い。このことから、12 h 処理した試料については、構造が変化したことで酸としての機能が一部失われたと考えられる。

## 5. 結言

本研究では、高温高压水を用いて HTaWO<sub>6</sub> のプロトン交換を試みた。少量の酸を加えることでプロトン交換が進行し、触媒としての活性を示すことを報告した。通常のプロトン交換工程と比較すると、用いる酸の量を減らすことができ、且つ所要時間を短縮することができる。また、処理時間を長くするとプロトン交換は進行するものの、試料の構造が変化して酸としての機能が低下してしまうため、プロトン交換は進行しているが構造は変化していない状態でプロトン交換処理を終了することが望ましいと考えられる。この高温高压水を用いたプロトン交換は、高温高压条件においても安定性を保つことのできる他の層状固体酸触媒の調製にも応用できると考えられる。

## 6. 謝辞

XRD 測定及び SEM 測定は東京大学物性研究所所有の装置にて行った。

### <参考文献>

- [1] C. Tagusagawa *et al.*, *Catal. Today.*, **142**, (2009) 267-271. [2] 名越, 東京大学修士論文 (2015). [3] N. Kinomura *et al.*, *Solid State Ionics.*, **37**, (1990) 317-321. [4] C. Tagusagawa *et al.*, *J. Catal.*, **270**, (2010) 206-212. [5] C. Tagusagawa *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **113** (2009) 7831-7837.