

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

2013 年 3 月修了 環境システム学専攻 116667 佐野 恵二

指導教員：大島 義人 教授

Keywords: Sub- and supercritical water, Solid acid catalyst, Stability of catalyst

1. 緒言

高温高压水は温度と圧力の制御によって、反応場の性質を大幅に変えることができる。常温常圧の水と比べて低い誘電率を示し、有機物や気体を高濃度に溶解する。また、高温高压水は常温常圧の液体溶媒と比べて高い拡散性を示すことから、固体触媒上において拡散律速になりにくいという利点を持つ。これらの性質から、高温高压水は固体触媒を使用した有機反応溶媒としての利用に期待が持たれている。

有機合成反応の重要な反応である脱水反応については、高温高压水中の無触媒条件における基礎的な検討^[1]や、固体触媒を用いたバイオマス由来物質の化学変換に関する検討^[2]がなされている。また、固体酸触媒を用いたグリセリンの脱水反応では、 WO_3 を TiO_2 上に担持した触媒が高い活性を示す一方、触媒活性が反応の進行とともに低下すること^[3]も報告されている。しかしながら、触媒活性変化の原因には未解明な点が多い。例えば、高温高压水中においては、一般的な気相中での反応で有効な固体触媒である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ がベーマイトへと変化し、細孔が消失する例^[4]など、高温高压水中に特有な触媒の変化が起こることが報告されているが、触媒を長時間使用した際の触媒変化と活性変化の関係に関する報告例は少ない。高温高压水を固体触媒による有機合成反応の溶媒として利用するためには、触媒劣化を含む触媒の安定性や活性の経時的変化について詳細に検討する必要があると考えられる。

2. 研究目的・方針

本研究では、グリセリンを脱水反応のモデル物質として、脱水反応時の高温高压水中の固体酸触媒の安定性を検討することを目的とする。温度条件を変化させて触媒活性変化の原因に関して検討するとともに、水の物性の操作による触媒変化の抑制や、反応条件の変更による触媒再生の可能性について検討する。

3. 実験方法

図 1 に示す固定床流通式管型反応装置を用いて検討を行った。含浸法により調製した WO_3/TiO_2 触媒(粒径 300~500、500~710 μm 、 WO_3 :5wt%)を充填した反応管(SUS316 製)にグリセリン水溶液を導入して反応を行った。反応条件は温度 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力 33 MPa、グリセリン初期濃度 0.05 mol/dm³とした。反応後の溶液は冷却部で急冷し反応を停止させ、背圧弁で減圧し、UV、RI 検出器付き HPLC による定性・定量分析を行った。触媒再生実験における回収液は、TOC 計で液中の炭素量を分析した。反応に使用した後の触媒について、XRD で結晶構造を、BET 比表面積計で比表面積を、TG-DTA で炭素析出量を、EDX で WO_3 と TiO_2 の重量比を分析した。反応時間の指標としては、充填触媒重量 $W[\text{kg}]$ をその反応条件下での体積流量 $F[\text{m}^3/\text{s}]$ で除した $W/F[\text{kg-cat}\cdot\text{s}/\text{m}^3]$ を用いた。

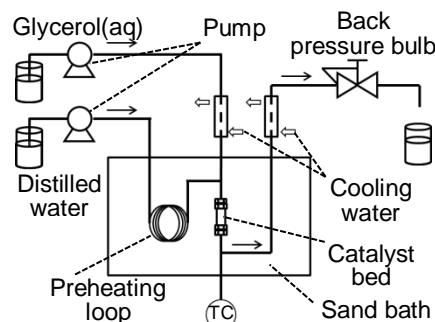


図 1 反応装置図

4. 実験結果

4.1 各温度におけるグリセリン転化率・生成物収率

触媒安定性の検討に先立ち、グリセリン反応に対する WO_3/TiO_2 触媒の活性を調べた。グリセリンの反応の擬一次プロットを図2に示す。プロットが直線となることから、グリセリンの反応速度はグリセリン濃度に一次であることがわかる。各温度において反応速度定数を求め、作成したアレニウスプロットを図3に示す。直線の傾きから、グリセリン脱水反応の見かけの活性化エネルギーは 167 ± 96 kJ/mol(95%信頼区間)と求められた。これは高温高压水中で硫酸触媒を用いたグリセリンの酸触媒反応の活性化エネルギー146 kJ/mol^[6]と比較的近い値であり、グリセリン脱水反応が WO_3/TiO_2 上の Brönsted 酸によって促進されていると考えられる。

主生成物はアクロレインおよびアセトアルデヒドであった。各反応温度におけるグリセリン反応率と生成物収率の関係を図4に示す。アクロレインとアセトアルデヒドの選択性が温度によって変化せず、起きている反応が温度によらず変わらないことが示された。また、グリセリン転化率が低い領域において、アクロレイン収率の傾きが0.8、アセトアルデヒドの傾きがほぼ0であること、およびグリセリン転化率が大きくなるにつれてアセトアルデヒド収率が大きくなることから、アクロレインは1次生成物であり、かつ反応初期の主生成物であること、またアセトアルデヒドは2次生成物であると推測される。グリセリン脱水反応の経路は図5のようにまとめられる。なお、既往の研究^[7]によると、アクロレインが重合することで触媒表面へ炭素が析出すると報告されている。

4.2 連続運転時の触媒活性変化

触媒活性の時間変化を検討するため、 W/F を一定に保って運転を行った。グリセリン転化率を図6に示す。いずれの温度条件においても、運転時間の増加に伴って、グリセリン反応率の低下が見られた。

高温高压水中の触媒劣化の原因として、一般的に知られている固体触媒劣化の原因^[7]から類推すると、以下の三点が考えられる。

- (i) 触媒構造の変化
- (ii) 炭素析出による活性点の被覆
- (iii) 活性成分の減少

これらの寄与について、以下の検討を行った。

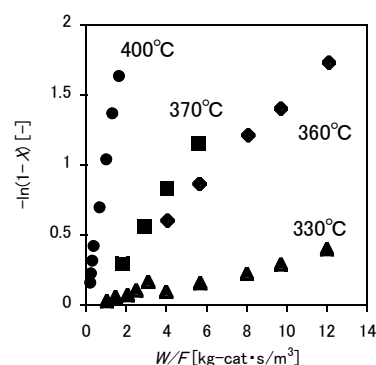


図2 グリセリン反応率の擬一次プロット

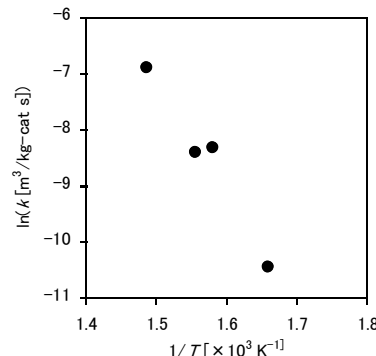


図3 アレニウスプロット

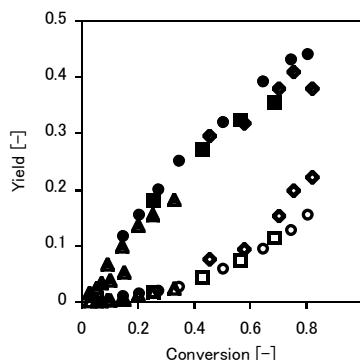


図4 グリセリン反応率と主生成物収率の関係
(△:330°C、◇:360°C、□:370°C、○:400°C、
黒塗り: アクロレイン収率
中抜き: アセトアルデヒド収率)

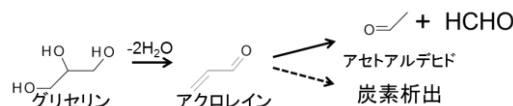


図5 反応経路図

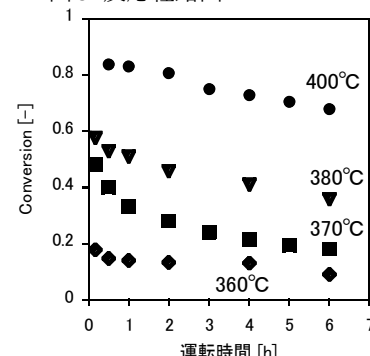


図6 各温度における連続運転時のグリセリン反応率

(i) 触媒構造の変化

高温高压水中の反応が触媒の結晶構造と比表面積に与える影響を検討するため、長時間の反応後の触媒について XRD、BET 比表面積の測定を行った。XRD より、触媒の結晶構造は主に anatase であり、360～400℃のいずれの温度で使用しても結晶構造は変化しなかった。BET 比表面積は未使用触媒で 41.4 m²/g、360℃、33 MPa で 6 h 使用した触媒で 38.7 m²/g であった。またこの触媒表面には 1.5wt%の炭素が析出していた。この炭素をマッフル炉にて除去すると、比表面積は 41.3 m²/g に回復した。この結果より、使用後に触媒の比表面積が減少したのは、析出した炭素によって細孔が閉塞したためと考えられ、炭素の除去によって比表面積が回復したことから、高温高压水の流通に 6 h さらされても、触媒自体の構造には変化が起これないと推測される。

(ii) 炭素析出による活性点の被覆

反応後の触媒の一部は黒色に変化し、これは 4.1 で述べたようにアクロレインの重合反応生成物が、表面吸着したためと考えられる。そこで、各温度条件で 6 h 連続運転した後の触媒に吸着した重合反応生成物の量（炭素析出量）を TG-DTA にて測定した。なお、炭素析出量[wt%]は、触媒自体の重量に対する触媒表面に析出した炭素の重量の割合と定義した。結果を図 7 に示す。400℃において炭素析出が顕著であり、他の温度条件では炭素析出量が少ないことがわかる。

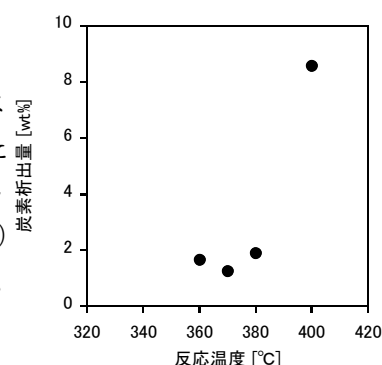


図 7 炭素析出量の温度依存性 (運転時間：6 h)

370、400℃において運転時間を変えた際の炭素析出量を図 8 に示す。370℃においては運転時間を長くしても炭素析出量に大きな変化がない一方で、400℃では運転時間を長くすると炭素析出量が増えている。なお、気相中での固体酸触媒を用いたグリセリン脱水反応の既往の検討^[7]においては、本研究と比較的近い、比表面積が 72 m²/g の触媒が、3.1wt%の炭素析出によって 38 m²/g まで減少し、グリセリン反応率が 100%から 50%まで低下すると報告されている。

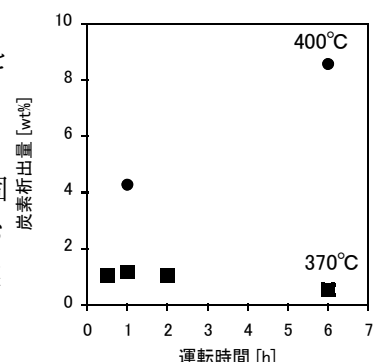


図 8 炭素析出量の時間依存性

生成したアクロレインやその重合反応生成物の触媒細孔内からの除去がアクロレインの生成より速ければ、触媒表面の炭素析出は起こりにくいことになるが、4.1 における検討より、400℃におけるアクロレインの生成速度は大きいいため、炭素析出が顕著に見られたと考えられる。

(iii) 活性成分(WO₃)の減少

反応前後の触媒中の WO₃ 量の変化について検討するため、360～400℃で連続運転を行った後の WO₃ 量を EDX で測定した。WO₃ 含有率（使用後触媒中 WO₃ 重量を未使用触媒中 WO₃ 重量で除した値）を図 9 に示す。運転時間に伴って WO₃ 含有率が減少しており、グリセリン反応率の低下に WO₃ 減少が影響している可能性が示唆された。

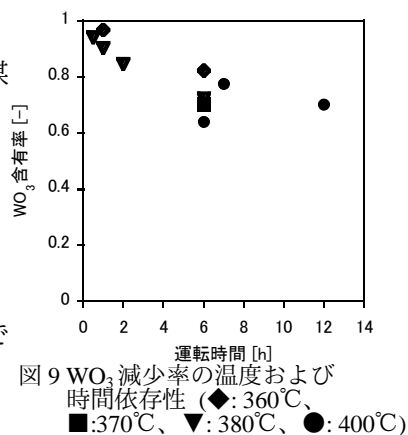


図 9 WO₃ 減少率の温度および時間依存性 (◆: 360℃、■: 370℃、▼: 380℃、●: 400℃)

4.3 析出炭素の除去による触媒再生

4.2 での検討から、触媒の劣化には炭素析出と WO_3 の溶出が寄与していると考えられる。 WO_3 の減少による活性の低下は回復しないと考えられるが、炭素析出による活性低下は、炭素の除去により回復できると期待される。そこで、触媒表面に析出した炭素を超臨界水酸化反応により除去することで触媒活性の再生が可能であるか検討した。再生実験は他の温度と比べ炭素析出が顕著であった 400°C 、 33 MPa で 6 h の運転後、温度圧力条件を変えずに送液物質をグリセリンから $0.8\text{wt}\%$ 過酸化水素水に切り替えることで行った。なお、過酸化水素は予熱部を通過しているため熱分解し、反応部においては酸素となっていると考えられる。過酸化水素水流通後の触媒を取り出し、TG-DTA 分析を行った結果、発熱ピークを伴う重量減少は存在せず、析出炭素の除去が確認された。また、過酸化水素水流通中の流出液を 5 min ごとに回収し、炭素量を分析した結果を図 10 に示す。一定時間経過後は回収液中に有機体、無機体炭素が存在しなくなった。この結果から、反応温度および圧力を変えずに酸素を流通することで、析出した炭素をその場で除去できる可能性が示された。

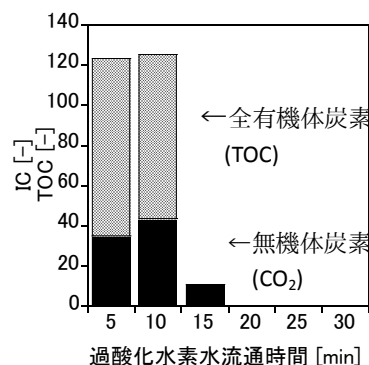


図 10 過酸化水素水流通時の回収液中炭素量

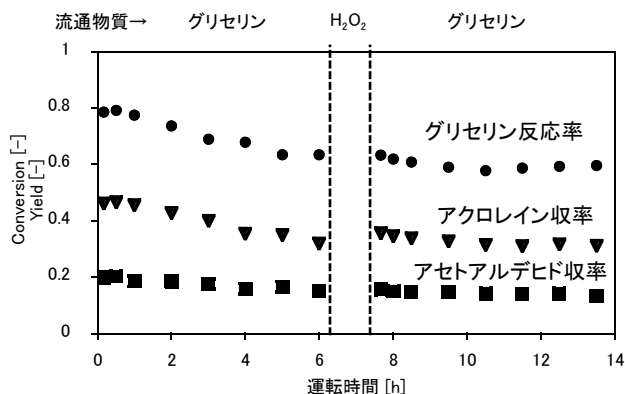


図 11 再生処理前後のグリセリン反応率および主生成物収率

400°C 、 33 MPa で連続的にグリセリン水溶液 6 h 、過酸化水素水 1.5 h 、グリセリン水溶液 6 h の順に流通した際の、運転時間と、グリセリン反応率および主生成物収率についての関係を図 11 に示す。運転開始から $6\sim 7.5\text{ h}$ において、 6 h までに析出すると考えられる炭素の除去に十分な量の過酸化水素水を流通した。析出炭素が除去されても、反応活性は回復しなかった。このことから、この実験条件では炭素析出は反応活性に影響せず、 WO_3 減少の影響が大きいと考えられる。

5. 結言

高温高压水中におけるグリセリンの固体酸触媒反応について、特に固体酸触媒の反応活性の経時変化について詳細に検討した。 WO_3/TiO_2 触媒の活性に対しては、触媒表面への炭素吸着は影響を与えず、活性成分である WO_3 の減少が大きく影響している可能性が示唆された。活性成分を担持した触媒を高温高压水中で用いる場合には、活性成分の減少に注意を払うとともに、担持触媒の安定性を高めることが必要と考えられる。触媒表面に析出した炭素分については、反応温度や圧力を変えずに流通する基質を過酸化水素水に切り替えるだけで析出した炭素質を除去することが可能であることが示された。活性成分の減少が起こらない触媒については、炭素析出が活性に影響を与えられることから、この手法は固体触媒による反応プロセスにおいて有用と考えられる。

<参考文献> [1] N. Akiya *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1822 (2001). [2] M. Watanabe *et al.*, *Appl. Catal. A* **295**, 150 (2005). [3] M. Akizuki *et al.*, 10 th ISSF Program Papers, P-1702 (2012). [4] J. Yu *et al.*, *Appl. Catal. A*, **31**, 123 (2001). [5] M. Watanabe *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **98**, 1285 (2007). [6] W. Suprun *et al.*, *J. of Mol. Catal. A*, **309**, 71 (2009). [7] 松本, 表面, **15**, 226 (1977).