

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

平成二十四年度  
修士論文

高温高圧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 2 月提出  
指導教員 大島 義人 教授

116667 佐野 恵二

# 目次

<b>第1章 緒言</b>	<b>1</b>
1.1 高温高压水の物性	1
1.2 高温高压水中での酸・塩基触媒反応	4
1.3 超臨界流体中での固体酸・塩基触媒反応	4
1.4 本研究の目的	6
<b>第2章 実験方法</b>	<b>7</b>
2.1 試薬	7
2.2 実験操作	7
2.3 触媒調製法	9
2.4 分析方法	10
2.5 用語の定義	13
2.6 触媒のキャラクタリゼーション	14
<b>第3章 グリセリンの酸触媒反応</b>	<b>20</b>
3.1 グリセリン反応速度	20
3.2 生成物選択性	21
<b>第4章 触媒安定性の評価</b>	<b>30</b>
4.1 触媒活性変化	30
4.2 活性変化の原因	32
4.2.1 触媒構造の変化	33
4.2.2 触媒細孔構造の変化	33
4.2.3 炭素析出による活性点の被覆	34
4.2.4 活性成分( $\text{WO}_3$ )の減少	36
<b>第5章 触媒再生の検討</b>	<b>53</b>
5.1 酸化条件の見積もり	53
5.2 析出炭素の超臨界水酸化	55

5.3 連續的再生處理實驗	56
<b>第 6 章 結言</b>	<b>60</b>
<b>参考文献</b>	<b>62</b>
<b>謝辭</b>	

# 第1章 緒言

## 1.1 超臨界水の物性<sup>[1]</sup>

物質は、温度および圧力の条件により、固体・液体・気体の三つの状態をとる。水の場合の状態図を図 1.1 に示す。とくに、液体と気体が共存する温度である沸点は、圧力が高くなるとともに高温になり、その上限が臨界点(Critical Point)とよばれている。このときの温度を臨界温度( $T_c$ )、圧力を臨界圧力( $P_c$ )と呼ぶ。水の場合は  $T_c$  が  $374^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c$  が  $22.1\text{ MPa}$  である。この臨界点より高温、高圧の領域において、物質には気体と液体の区別が存在しない。この状態のことを超臨界状態と呼ぶ。また、超臨界状態より少し温度、圧力の低い状態は、亜臨界状態と呼ばれる。本研究における高温高圧水とは、この亜臨界状態、超臨界状態の水のことを指す。

このような物質の相状態は、定性的な見方をすれば、物質を構成する分子間の力（凝集力とよぶ）と熱運動により分子が拡散しようとする力（拡散力）のバランスで決まると考えることができる。凝集力（分子間力）は分子間距離によって変化するので、密度の高い固体や液体では気体に比べて大きく、気相では高圧条件になるほど大きくなる。一方、熱運動による拡散力は温度とともに増加する。これらの大小関係により、物質の三態である固体、液体、気体については、

固体：凝集力 $\gg$ 拡散力      液体：凝集力 $>$ 拡散力      気体：凝集力 $<$ 拡散力

となるのに対して、凝集力 $\approx$ 拡散力となる点が臨界点といえる。超臨界流体では、拡散力と凝集力の差は小さく、一方が無視できるものではなく、両者の性質を有していることになる。超臨界状態では、気体のような低圧・低密度の状態から加圧・圧縮しても、凝縮せず密度のみが高くなり、液体に匹敵した密度をもつ超臨界流体となることになる。

流体の性質は基本的には流体を構成する分子の分子間相互作用に支配され、その大きさは分子間距離と熱運動に依存する。したがって、圧力を変えてもあまり密度が変化しない通常の液体に比べ、超臨界流体においては微小な圧力の変化が大きな密度の変化を引き起こし、流体の物性に大きく影響を及ぼすことになる。

超臨界水を含む高温高圧水を反応場として利用する上で重要となる物性として、比誘電率、密度、イオン積<sup>[2]-[5]</sup>が挙げられる。33 MPa における各物性の温度依存性を図 1.2 に示す。まず、比誘電率は常温で 80 程度の値が、温度の増加にともなって減少していき、超臨界水では一桁まで減少することがわかる。このことは、温度の増加にともなって極性溶媒から

無極性溶媒へと変化することを意味する。密度も温度の増加にともなって減少し、臨界温度近傍で急激に減少する。ただしその値は臨界温度以上でも、気体に比べて二桁程度大きい。このことから、温度の増加とともに密度の高い流体から低い流体へ連続的に変化することがわかる。水のイオン積は温度とともに増加して 200~300℃付近で極大となる。イオン積は  $K_w=[H^+][OH^-]$  で表され、溶液中のイオン濃度を定める反応において重要な物性である。このイオン積はさらに温度を上げると、臨界温度以上で急激に減少する。このことは温度の増加にともなってイオン性の溶媒から非イオン性の溶媒へと大幅な変化が起きることを意味する。また、水の物性は圧力によっても大幅に変化する。特に臨界温度以上の温度域において、圧力の増加にともなって密度の値が大きく増加し、液体の密度に近づいていく。

このように水は温度、圧力によって反応場の性質を定める物性が大幅に変化し、その変化は特に亜臨界状態、超臨界状態において顕著である。

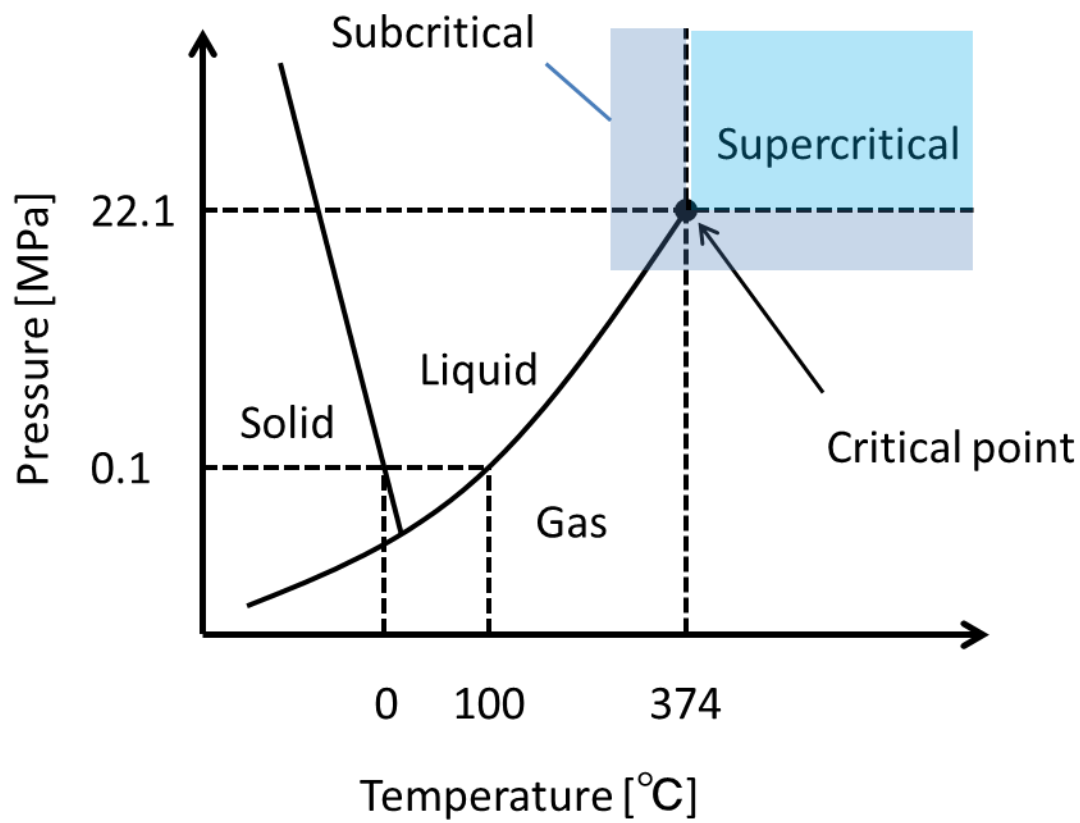


図 1.1 水の状態図

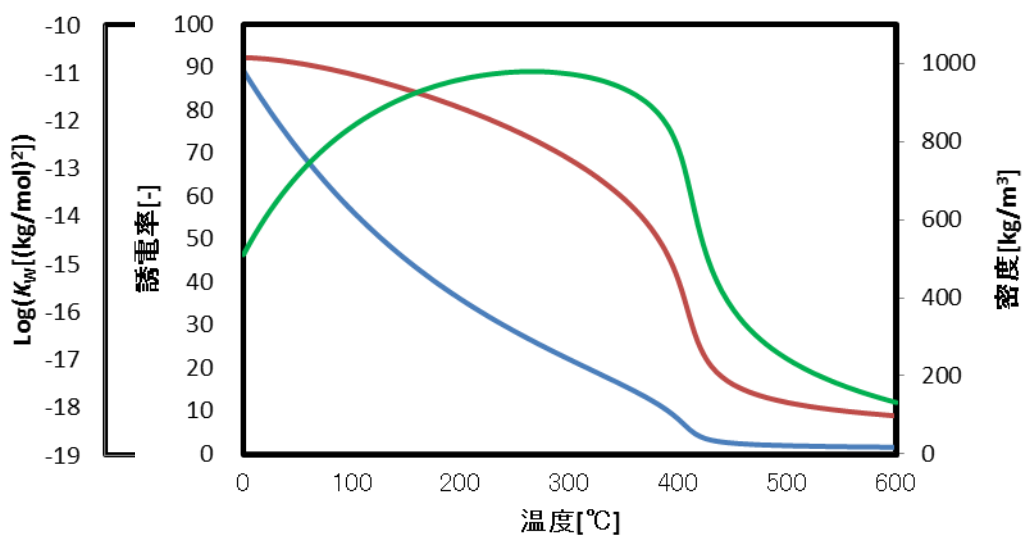


図 1.2 33 MPa における水物性の温度依存性

## 1.2 高温高压水中での酸・塩基触媒反応

前節において述べた高温高压水の溶媒物性を利用して、高温高压水中における有機反応が検討されている。

高温高压水を溶媒とした酸・塩基触媒反応は、アルキル化反応<sup>[6]-[10]</sup>、クライゼン-シュミット縮合<sup>[11]</sup>、アルドール縮合<sup>[12]</sup>、ヘックカップリング反応<sup>[13]</sup>、ディールス-アルダー反応<sup>[14]</sup>、脱水反応<sup>[15]-[19]</sup>など様々な反応の例が報告されている。これらの検討では、高温高压水における高い水のイオン積を積極的に利用し、水自体の酸触媒効果が利用されている。すなわち、水以外に触媒を添加せずにこれらの有機反応を行うことが可能なことが示されている。

Savage らは、シクロヘキサノールの脱水反応において、水が酸触媒としてはたらくこと、および反応中間体としてカルボカチオンよりもオキソニウムイオンが優位であり、E2 反応が優先的に起こることを報告している<sup>[16]</sup>。

これらの研究例の多くはこれまで有機溶媒中で行われていた反応を水中でも行うことが可能であるということを示した研究となっているが、水の果たす役割の解明、水の物性の効果を含めた詳細なメカニズムの理解が求められる。

## 1.3 高温高压水中での固体酸・塩基触媒反応

前節で述べたように、水物性の制御、特に高いイオン積を利用することで、酸・塩基触媒反応を進行させることができる。一方で水物性の制御に加えて、触媒の添加によってさらに反応を促進し、制御することができる。

触媒は均一系触媒と不均一系触媒に大別される。均一系触媒は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{NaOH}$  といった溶媒に溶かし、均一な状態で用いる触媒をいい、不均一系触媒は金属や金属酸化物といった、固体触媒をいう。高温高压水中では均一系の酸・塩基による反応器材料の腐食が激しい<sup>[6]</sup>ことや、反応後の生成物との分離にエネルギーが必要なことから、不均一系触媒の利用が望まれる。また、超臨界水は通常固体触媒反応に用いられる気体に比べ高密度であり高溶解性を持つこと、液体と比べ拡散性が高いことから、固体触媒上の細孔内部に溶媒として十分に拡散し、被毒物質を細孔内から抽出し、活性の低下を抑制することが期待される。さらに、触媒上の一次生成物の脱離を促進する効果を持つことも期待され、二次反応を防ぎ、選択性の向上が可能になると考えられる。こういった効果の例として、触媒表面への炭素析出が問題となる Fischer-Tropsch 反応の溶媒に超臨界 *n*-ヘキサンを用いた検討<sup>[20]</sup>において、超臨界流体の高溶解性と高拡散性により、触媒細孔内で生成した高分子成分を細孔表面から溶解して脱着させ、細孔外への拡散により除去することが期待され、最適な温度

圧力条件が存在することが示唆されている。また、Subramaniam ら<sup>[21]</sup>は超臨界流体を反応溶媒とする固体触媒反応について、触媒素反応速度定数が相の状態によらず一定と仮定し、反応、炭素析出、粒内拡散と抽出を連立させ、速度論的に解析することを試みている。溶媒密度を高くすると、溶解力が大きくなるため炭素析出を抑制できるが、高すぎると物質移動速度が遅くなるため高い総括反応速度が得られないことを計算により示している。すなわち、超臨界流体を反応溶媒とすることで、炭素析出を抑制しつつ、液体溶媒中と比較して高い反応速度が得られる条件を設定できることを示している。

高温高压水中での不均一系触媒反応は、バイオマスのガス化反応や廃棄物の完全酸化反応を指向した研究が多く、合成反応は研究例が極めて少ない。固体酸・塩基触媒を用いた高温高压水中での反応としては、プロピレンの水和反応<sup>[22]-[24]</sup>、酢酸の脱炭酸反応<sup>[25]</sup>、アルドール縮合反応<sup>[26]</sup>、カニッツァーロ反応<sup>[26]</sup>、エステル化反応<sup>[26]</sup>、1-オクテン水和反応<sup>[27]</sup>などが報告されている。

Watanabe らは、超臨界水中の金属酸化物の酸・塩基性について実験的に検討している<sup>[28],[29]</sup>。これらの論文では、反応基質の生成物が、酸触媒か塩基触媒かによって異なることを利用して、金属酸化物触媒の酸・塩基性を考察している。

Tomita ら<sup>[30],[31]</sup>は高温高压水中での  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiO}_2$  を固体触媒に用いたプロピレン水和反応において、反応速度が水のイオン積の影響を強く受けることを示している。また、理論的な考察から水の吸着解離によって生じる金属酸化物表面の  $\text{H}^+$  濃度は、水のイオン積の 0.45 次に比例することを示し、実験値の説明が可能であることを述べている。

Akizuki ら<sup>[27]</sup>は、 $\text{TiO}_2$  を触媒とした 1-オクテンの酸触媒反応において、触媒反応機構は触媒表面酸点における反応と水が吸着解離して生じるプロトンとの反応の二つあることを提案し、水物性によりどちらの機構が支配的か説明できることを示している。

高温高压水中で固体触媒を用いる場合、その安定性が問題となる。

フェノール酸化に  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた検討では、 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が流出液に検出され続け、また、いずれの触媒も使用にともなって BET 比表面積が減少することおよび  $\text{TiO}_2$  は anatase から rutile への構造変化、 $\text{MnO}_2$  は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  へ、 $\text{CuO}$  は  $\text{Cu}_2\text{O}$  への還元が起こったと報告されている<sup>[30]</sup>。Tomita らは  $\text{MnO}_2$  を用いたフェノール酸化における触媒変化についてさらに詳細に検討を行っており、運転初期に  $\text{MnO}_2$  から  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  への構造変化が起こることで酸化反応率が低下すること、フェノール酸化には気体酸素だけでなく触媒格子中の酸素も用いられることを明らかにしている<sup>[31]</sup>。気相反応では有効な酸触媒であるゼオライトは、成分の一つである  $\text{SiO}_2$  が高温高压水中に溶けてしまうため、用いることができない



<sup>[32]</sup>。また、触媒担体として有効な  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  はベーマイトに結晶構造が変化し、細孔がつぶれて活性が低下してしまうことが報告されている<sup>[30]</sup>。

このように高温高压水中での固体酸・塩基触媒反応はまだ検討がはじまったばかりである。しかし、本節に挙げたように、温度と圧力によって水の物性を変えることで、反応制御ができる可能性を持つ魅力的な反応系であるといえる。一方で、高温高压水中での触媒安定性に関する知見が少ないことはこの分野の研究の発展に大きな障害となる。固体触媒が高温高压水中で用いられたとき、どのように変化するかを理解することで、高温高压水中で使用可能な触媒に関する知見を得ることが重要である。

## 1.4 本研究の目的

高温高压水は、温度と圧力によって物性を連続的に制御可能な溶媒であり、多種多様な反応を、水という環境負荷の少ない単一の溶媒で実現する可能性を秘めていること、また基礎的な有機反応である酸・塩基触媒反応に対して、高温高压水自身が触媒効果を示し、その触媒効果も水物性の変化によって変わることを紹介した。一方、反応制御性をさらに向上する方法として、固体触媒の使用を提案した。高温高压水中での固体触媒反応、とくに本研究が取り上げる固体酸・塩基触媒反応においては興味深い結果が報告されているものの、利用できる触媒が限られていることから、触媒の安定性に関する知見を得ることが必要であることを述べた。

そこで本研究では、高温高压水中の固体酸触媒反応時にどのような影響を受け、活性変化が起こるのか、反応条件と触媒変化の関係を明らかにすることを目的とした。

反応として重要な有機反応の一つである脱水反応について、モデル物質としてグリセリンを用いて、触媒を長時間使用した際の触媒変化と活性変化の関数に関する知見を得ることを目的とする。

グリセリン脱水反応は気相中において様々な検討がなされているが、固体触媒を用いた場合に最も大きな問題となるのが炭素の析出<sup>[33]</sup>である。生成したアクロレインが触媒表面で重合し、触媒表面の活性点を被覆し使えなくしてしまうことや、細孔が閉塞されて有効な活性点が減少してしまうことにより、反応活性が低下すると報告されている。炭素の析出は触媒表面において徐々に重合が進み、高分子成分が生成することで生じる。すなわち生成したアクロレインや炭素の前駆体を速やかに触媒表面から取り除くことができれば、炭素析出が抑制できると考えられる。この類推から、臨界点近傍の高温高压水を用いたグリセリン脱水反応において、炭素析出を抑制することが可能ではないかと期待できる。

## 第2章 実験方法

本章では、実験に用いた試薬、反応装置、触媒調製法と分析手法および用語の定義について記述する。

### 2.1 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

#### ・水

蒸留水（蒸留水製造装置アクエリアス(RFD240HA ADVANTEC 製)にて精製）

#### ・反応基質および標準物質

グリセリン： 関東化学製、純度 > 99%

アクロレイン： 東京化成製、純度 > 90%

ヒドロキシアセトン： 和光純薬製、純度 > 90%

乳酸： 関東化学製、純度 85-92%

#### ・HPLC 用試薬

過塩素酸： 和光純薬製、純度 >60-62%(水溶液)

#### ・触媒

二酸化チタン(anatase 型)：和光純薬製、純度 > 99.9%、約 10%の rutile 型を含む

タングステン酸アンモニウムパラ五水和物：和光純薬製、純度 > 85.5%(W として)

チタンテトライソプロポキシド： 和光純薬製、純度 > 95%

チタンテトラノルマルブトキシド： 和光純薬製、純度 > 95%

ヘキサカルボニルタングステン： 和光純薬製、純度 > 50.7-52.7%(W として)

#### ・溶媒

テトラヒドロフラン： 和光純薬製、純度 > 97.5%

## 2.2 実験操作

本研究では、流通式反応装置を用いて実験を行った。

流通式反応装置を用いた実験は、高圧ポンプにて水および反応基質を送液し、所定の温度に加熱した触媒充填管を通すことで反応を行う実験である。反応温度、圧力を正確に設定でき、短時間の反応が可能であるため、本研究では流通式反応装置を用いた。図 2.1 に装置の概要図を示す。

### ・装置の仕様

配管材質： ステンレス(SUS316)

高圧ポンプ： NP-KX-500 日本精密製(蒸留水)

PU-980 日本分光製(グリセリン水溶液)

背圧弁： TESCOM 製

熱源： 流動砂浴 マツキ科学製

装置は送液部、予熱部、混合部、反応部、冷却部、圧力制御部の順に構成されている。以下にそれぞれの特徴を示す。

### ・送液部

送液部は、水と反応基質についてそれぞれ独立のラインから成る。

反応基質送液部は、本研究で用いた反応基質の粘性が高く純物質を送液できないこと、反応基質と水が任意の割合で混和することから、反応基質の水溶液として送液した。反応基質水溶液の濃度は、20wt% (2.17 mol/L)とした。この濃度において、反応基質水溶液が正確な流量で送液されることを確認している。

### ・予熱部

水の予熱部は 1/16 inch 管(内径 1.0 mm) 8 m 以上をコイル状に巻くことで所定温度に昇温した。

一方、反応基質水溶液は混合物の変性を防ぐため、混合部直前まで水浴にて冷却するように設計した。

### ・反応部

触媒管として、外径 1/4 inch のステンレス管に顆粒状の触媒を充填したものをを用いた。充

填量を変えたものをいくつか用意し、つなぎ替えることで触媒接触時間を調整する。なお、触媒が流れださないように、両端にフリットフィルター(SUS316, 口径 10  $\mu\text{m}$ , Valco 社製)を取り付けた。

- ・ 冷却部

二重管構造の外側に冷却水を流すことで、内側の配管を急速冷却した。

- ・ 実験手順

具体的な実験手順を以下に示す。

- ①装置に所定量の触媒を充填した触媒管をつなぐ。
- ②水送液用ポンプおよび反応基質送液用ポンプにて蒸留水を送液する。
- ③背圧弁にて所定の圧力に昇圧する。
- ④反応基質送液用ポンプにて反応基質水溶液を送液する。
- ⑤反応基質の流出を確認後、冷却水を流し、反応部を所定温度の流動砂浴に浸漬して加熱する。
- ⑥反応条件および送液が安定した後、サンプリングを行う。流出液が有色の場合、シリンジにフィルターを取り付け、フィルタリングする。
- ⑦適宜条件を変えてサンプリング後、反応部を流動砂浴から引き上げ、冷却する。
- ⑧減圧し、送液を停止する。冷却水を止める。

## 2.3 触媒調製法

流通式反応装置に用いた触媒の調製法を以下に示す。

### WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒

含浸法およびゾル-ゲル法により調製した。

- ・ 含浸法<sup>[34]</sup>

含浸法は、担体の表面に活性成分を分散させた担持触媒を調製する方法の一つである。対象とする活性種あるいはその前駆体を溶解した溶液に触媒担体を含浸し、一定の時間攪拌を行い接触させる。その後、不要な溶媒を除去したのち、活性成分を担体に固定化するために高温で焼成を行う。

原料：二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>) (anatase type)

タングステン酸アンモニウムパラ五水和物

装置：ロータリーエバポレータ

ウォーターバス

真空ポンプ

・調製手順

- ①ナスフラスコに蒸留水 100 mL、タングステン酸アンモニウムパラ五水和物所定量を入れロータリーエバポレータに装着し、80℃で数分回転攪拌し、透明な溶液を得る。
- ②TiO<sub>2</sub>を所定量加え、回転速度を最大にし、3時間回転攪拌させる。
- ③真空ポンプにてロータリーエバポレータ内を 0.015 MPa に減圧し、80℃のまま水を蒸発させる。
- ④ナスフラスコのまま常圧乾燥機に入れ、100℃で4時間以上乾燥させる。
- ⑤メノウ乳鉢で均一な粉末にし、アルミナるつぼにいれマッフル炉にて 600℃, 6 h(10℃/min) 焼成する。

・ゾル-ゲル法<sup>[35]-[37]</sup>

コロイドなど微粒子が溶液中に分散したゾルの状態を通り、さらにそれが液体を含んだまま固まったゲルの状態を経て、固体の物質・材料を得る方法をいう。ゾルは金属アルコキシドの加水分解で調製する。その後縮重反応により、チタニアゲルが生成する。ゾル調整前に原料を混合しておいたり、ゾルへの他の金属イオンの添加で複合多成分計材料の作製にも応用できる。

今回は、チタンとタングステンが複合化した触媒の調製のために本法を用いた。

なお、金属アルコキシドの加水分解速度は、アルコールの炭素鎖の構造によって変化する。

原料：チタンテトライソプロポキシド(TTIP)

チタンテトラノルマルブトキシド(TTNB)

ヘキサカルボニルタングステン

テトラヒドロフラン(THF) (溶媒)

水

器具：グローブボックス

ビーカー

メスシリンダー

スターラー

攪拌子

ピペッター(Eppendorf 社製)

#### ・調製手順

作業③終了までは乾燥  $N_2$  で置換したグローブボックス内で行う。

①THF を入れたビーカーに、ヘキサカルボニルタングステンを加え、溶解させる。

②TTIP または TTNB をピペッターで滴下する。

③水を滴下し、室温で攪拌する。ゲル化を確認したら止める。

④ビーカーのままドラフト中で 1 h 乾燥させる。

⑤シャーレに移し、TTIP 原料では  $40^{\circ}C$  で 24 h、TTNB 原料では  $40^{\circ}C$  で 8 日、 $100^{\circ}C$  で 3 日間乾燥する。

⑥得られた粉体を乳鉢ですりつぶす。

⑦マッフル炉にて  $600^{\circ}C$ 、5 h( $10^{\circ}C/min$ )焼成する。

注) ⑤における乾燥時間は最適化されていない。TTNB 原料では乾燥終了時に *n*-ブタノールの臭気がわずかに感じられた。

#### ・触媒成形および分級

触媒粉末は、反応に使用する際には以下の手順で加圧成形、分級し、顆粒状にした後、SUS 管に充填して用いた。

①直径 40 mm のアルミリング内に触媒粉末を充填し、 $6.4\ t/cm^2$  の圧力でアルミリングごとプレスして押し固める。

②アルミリングから外し、マッフル炉にて  $600^{\circ}C$ 、4 h( $10^{\circ}C/min$ )焼成する。

③メノウ乳鉢を用いて顆粒状に粉碎し、ふるいで  $500 \sim 710\ \mu m$  に整粒する。

④水洗いにより、粉碎時に付着した粉末を除去する。

⑤マッフル炉にて  $600^{\circ}C$ 、5 h( $10^{\circ}C/min$ )再焼成する。

⑥乾燥後に重量を測定、触媒管に充填する。

## 2.4 分析方法

反応基質や生成物の定性・定量分析や、使用前後の触媒に関する分析に用いた装置・手

法について、それぞれ記述する。

・高速液体クロマトグラフ(HPLC)

検出は、RI 検出器および UV 検出器を併用して行った。定性・定量は保持時間およびピーク面積を標準物質と比較することで行った。

・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-10AD
RI 検出器	RID-10A
UV 検出器	SPD-10A
カラムオーブン	CTO-10A
デガッサ	DGU-12A
システムコントローラー	SCL-10A
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：	以下のカラムを直列に接続。 ULTRON PS-80H(信和化工製)、内径 8 mm、全長 30 cm SCR-102H(島津製作所製)、内径 8 mm、全長 30 cm
移動相および流量：	過塩素酸水溶液(7 mmol/L)、1 mL/min
オーブン温度：	60℃
UV 波長：	210 nm および 290 nm(同時測定)
サンプル注入量：	20μL

・全有機炭素量測定計 (TOC : Total Organic Carbon)

触媒再生実験における回収液について、TC、IC、TOC を分析した。

・装置詳細と分析条件

型式：	TOC-5000A(島津製作所製)
検出原理：	燃焼-非分散形赤外線ガス分析法

触媒： 白金触媒(アルミナ球担体)  
キャリア： 空気(キャリア流量 150 mL/min)  
検出条件： 燃焼温度 680℃

#### ・ X 線回折法(XRD)

触媒の結晶構造の分析に用いた。測定は、粉末にした触媒を専用のガラス試料台にのせて行った。結晶構造の同定は、解析ソフトを用いて行った。なお、分析は東京大学物性研究所 X 線測定室所有の装置で行った。測定速度はいずれの条件でも測定結果に影響はなかった。

##### ・ 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, 50°/min  
解析ソフト： SmartLab Guidance<sup>TM</sup> ソフトウェア

#### ・ 透過型電子顕微鏡(TEM)

触媒の一次粒子の形態観察に用いた。測定は、試料を蒸留水に分散させ、銅製のマイクログリッド(日本電子製)に滴下、自然乾燥させた状態で行った。なお、測定は東京大学物性研究所電子顕微鏡室所有の装置で行った。

##### ・ 装置詳細と分析条件

型式： JEM-2100(日本電子製)  
加速電圧： 200 kV

#### ・ 蛍光 X 線分光法(EDX)

WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒に含まれる WO<sub>3</sub> 量の測定に用いた。測定は、粉末にした触媒を専用容器の PET フィルム上にのせて行った。また使用後触媒の WO<sub>3</sub> 含有量は、各 WO<sub>3</sub> 含有量で含浸法



により作製した、3, 5, 10wt%WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を標準物質とし、含まれる Ti と W の割合を測定することで求めた。なお、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。電流は当初 Auto 設定で行っていたが、後に 100 μA に固定した。

・装置詳細と分析条件

型式： EDX-700(島津製作所製)

測定雰囲気： 大気

X 線管： Rh

電圧： 50 kV

電流： Auto(18～22 μA), 100 μA

・窒素吸着法

成形触媒の BET 比表面積の測定に用いた。測定は、成形した触媒をそのまま専用のサンプル管に詰め、120℃の不活性ガス気流下で乾燥させた後に行った。なお、分析は産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門所有の装置で測定した。

・装置詳細

型式： Gemini2360(島津製作所および Micromeritics 製)

・示差熱・熱重量測定

使用後触媒の炭素析出量の測定に用いた。測定は、粉末にした試料を専用のアルミナ製容器にのせて行った。触媒表面への吸着物質が存在するため、200℃で保持し、析出した炭素以外の弱く吸着している物質を蒸発させた。

・装置詳細と分析条件

型式： TG8120

雰囲気と流量： Air、100 mL/min

温度プログラム： 室温～600℃(10℃/min で昇温)

室温～200℃、15 min 保持～600℃(10℃/min で昇温)

## ・ラマン分光法

調製した触媒について表面の  $\text{WO}_x$  種について観察を行った。

### ・装置詳細と分析条件

型式： 顕微レーザーラマン分光装置 LabRAM1B(堀場 Jobin Yvon)

レーザー光： He-Ne レーザー(波長 632 nm)

顕微鏡倍率： 10, 50 倍

波数範囲：  $300\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$

その他スリット幅、ホール幅、フィルター、測定時間、積算回数等は適宜変更した。

## 2.5 用語の定義

本論文にて使用した用語の定義を以下に示す。

### ・反応率 (conversion)

反応器に供給された限定反応成分 A のうち、反応によって消失したものの割合。本研究では溶媒の水が大過剰に存在するため、反応率は A の濃度との関係で以下のように表される。

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (2.1)$$

( $C_{A0}$ : A の初期濃度、 $C_A$ : 反応後の A の濃度)

### ・収率 (yield)

反応器に供給された限定反応成分 A のうち、目的生成物質 R に転化したものの割合。収率の計算は炭素基準で行った。収率は以下の式で表される。

$$Y_A = \frac{C_R}{C_{A0}} \quad (2.2)$$

( $C_R$ : 反応後の R の濃度、 $C_{A0}$ : A の初期濃度)

### ・滞留時間 (residence time)

流通式反応装置において流体が反応部にとどまる時間。特に無触媒系について以下の式で表されるが、触媒の有無について比較したい場合には、触媒系においても同じ定義を用いた。ただし、触媒系の場合は触媒充填分の体積が減少しているため、実際の反応時間はこの定義より短いと考えられる。

$$t = \frac{V}{v} \quad (2.3)$$

(V: 反応器体積、v: 体積流量 [m<sup>3</sup>/s])

・ W/F

触媒充填量を、反応条件下の体積流量で割った値であり、流通式の固体触媒反応において反応時間の指標となるもの。体積流量は、溶媒の水が大過剰に存在するため、反応条件下の水の値で近似し、質量流量と反応条件下の水密度から求めた。

$$W/F = \frac{W}{v} \quad (2.4)$$

(W: 触媒充填量 [kg]、v: 体積流量 [m<sup>3</sup>/s])

・ 運転時間 (operating time)

触媒活性の時間変化を検討する目的で行った、連続運転実験における、運転開始時（砂浴への反応器の投入時あるいは反応基質の流通開始時）からの経過時間。

## 2.6 触媒のキャラクタリゼーション

本節では、2.3 節に記した調製法で調製した 5wt% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒について、2.4 節に記した分析を行った結果を示す。

・ 含浸法で調製した触媒

・ X 線回折法

触媒の XRD 測定結果を図 2.2 に示す。主構造である anatase 型由来の強いピークと、少量成分の rutile 型由来の弱いピークが見られたが、担持されている WO<sub>3</sub> に帰属するピークは見られなかった。

・ 透過型電子顕微鏡(TEM)

触媒一次粒子の TEM 像を図 2.3 に示す。粒子径は 20 nm ほどであり、TiO<sub>2</sub> 粒子表面に WO<sub>x</sub> 種が島状に存在していることがわかる。

・ 比表面積

BET 法により、触媒の比表面積は 41.4 m<sup>2</sup>/g と測定された。

・ ラマン分光法

ラマン分光法により  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒表面の分析をした結果を図 2.4 に示す。640, 520, 400  $\text{cm}^{-1}$  に anatase 由来のピークがみられる。また、非常に微小ではあるが、980  $\text{cm}^{-1}$  にタングステン由来のピークがみられる。980  $\text{cm}^{-1}$  近辺における  $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  のラマンスペクトルをあわせて図 2.5 に示す。 $\text{WO}_3$  のピークは一般的に 900~700  $\text{cm}^{-1}$  の領域に表れる<sup>[38, 39]</sup>が、本触媒ではその領域にはピークはなかった。これはタングステンが  $\text{WO}_3$  とは異なる形態で  $\text{TiO}_2$  上に存在していることを示していると考えられる。本触媒と同様の含浸法で調製された  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒の X 線吸光分析<sup>[40]</sup>より、触媒表面にタングstenは図 2.6 のような  $\text{WO}_x$  の形態で担持されているものと考えられる。

#### ・ゾル-ゲル法で調製した触媒

ゾル-ゲル法での調製では、手順③の水の滴下時に、チタンアルコキシド(TTIP および TTNB)が速やかに加水分解、縮重反応を起こし、1 滴ごとに白い沈殿物を形成した。チタンアルコキシドの加水分解に必要な量論量に近い量の水を滴下した時点で、瞬間的に溶液全体が一つの白い塊となった。 $\text{WO}_3$  含有率が 5wt% となるように原料を加えたが、得られた触媒の EDX 測定の結果  $\text{WO}_3$  含有率は、0.23wt% と低く、触媒活性も低かった。チタン間での Ti-O-Ti ネットワークの中にタングsten原子が取り込まれた、Ti-O-W-O-Ti のような結合を期待したが、おそらくチタンアルコキシドの加水分解、縮重反応の速度が大きすぎたためにタングstenが取り込まれる前にチタンだけで固体化したものと考えられる。また、タングsten源であるヘキサカルボニルタングstenが錯体として溶液中に存在し、チタンネットワーク中に取り込まれにくい状態だったことも考えられる。

ゾル-ゲル法で所望の触媒を得るためには、チタンアルコキシドの加水分解、縮重反応速度を小さくすることが必要であり、そのための具体的な方法としては、水の滴下速度を小さくする、溶媒量を増やす、反応温度を下げるといったことが考えられる。また、タングsten源をアンモニア錯体やナトリウム塩とすることが考えられる。

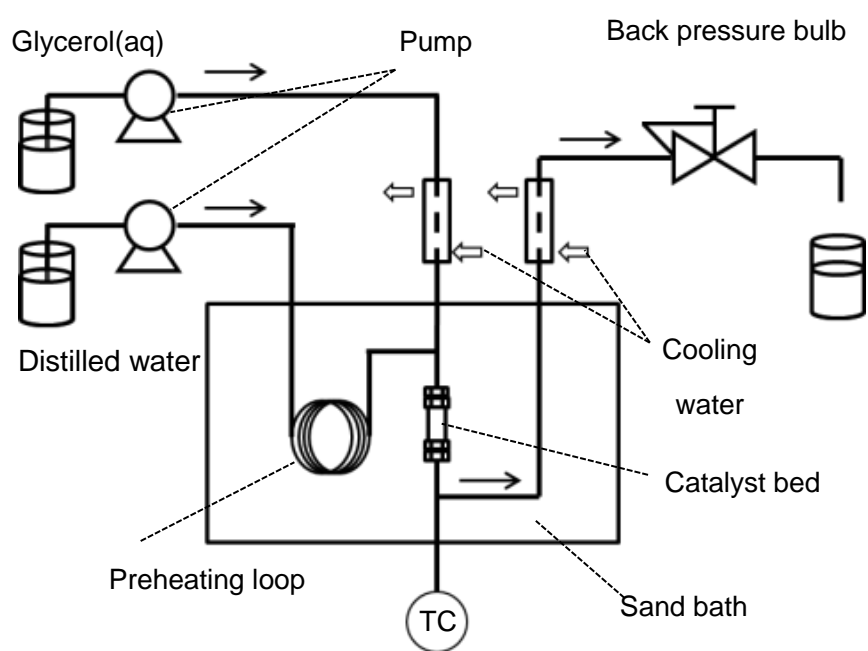


图 2.1 反应装置图

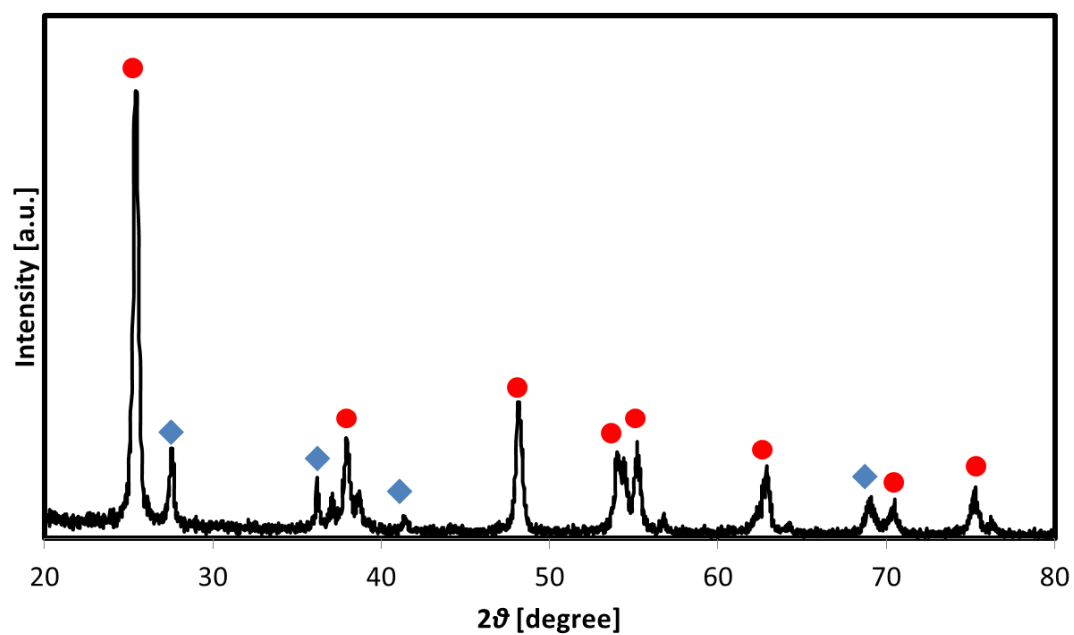


図 2.2 未使用触媒(含浸法)の XRD パターン

● : anatase, ◆ : rutile

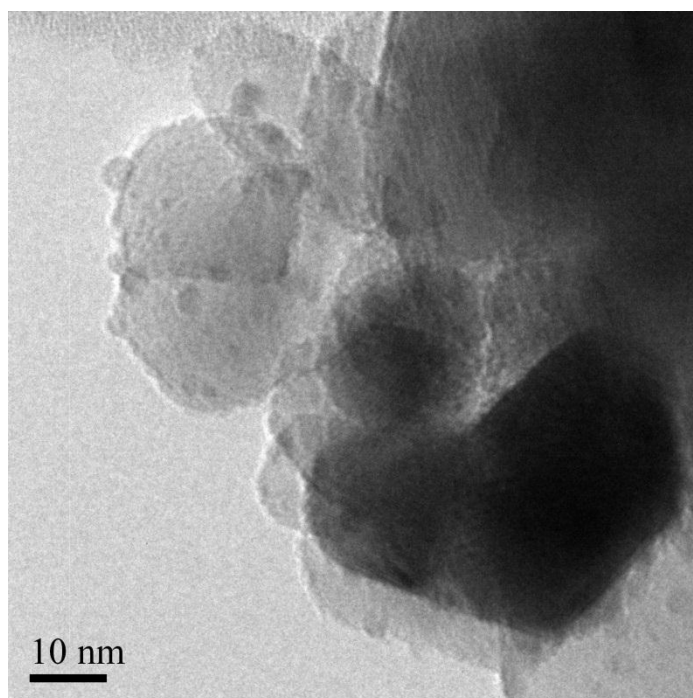


図 2.3 未使用触媒(含浸法)の TEM 像

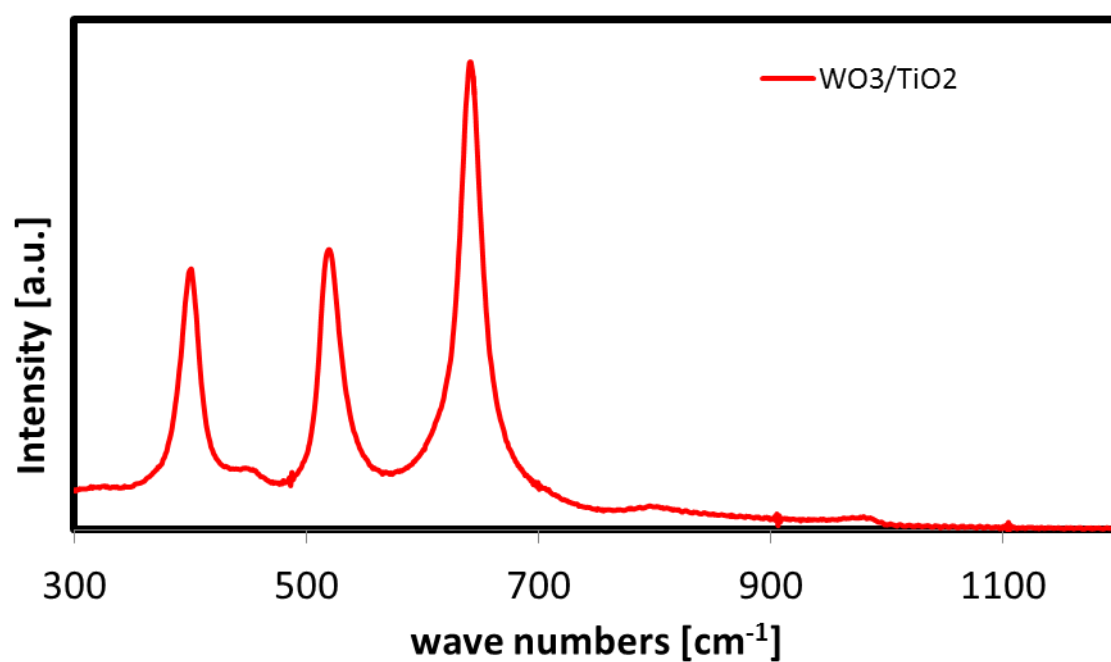
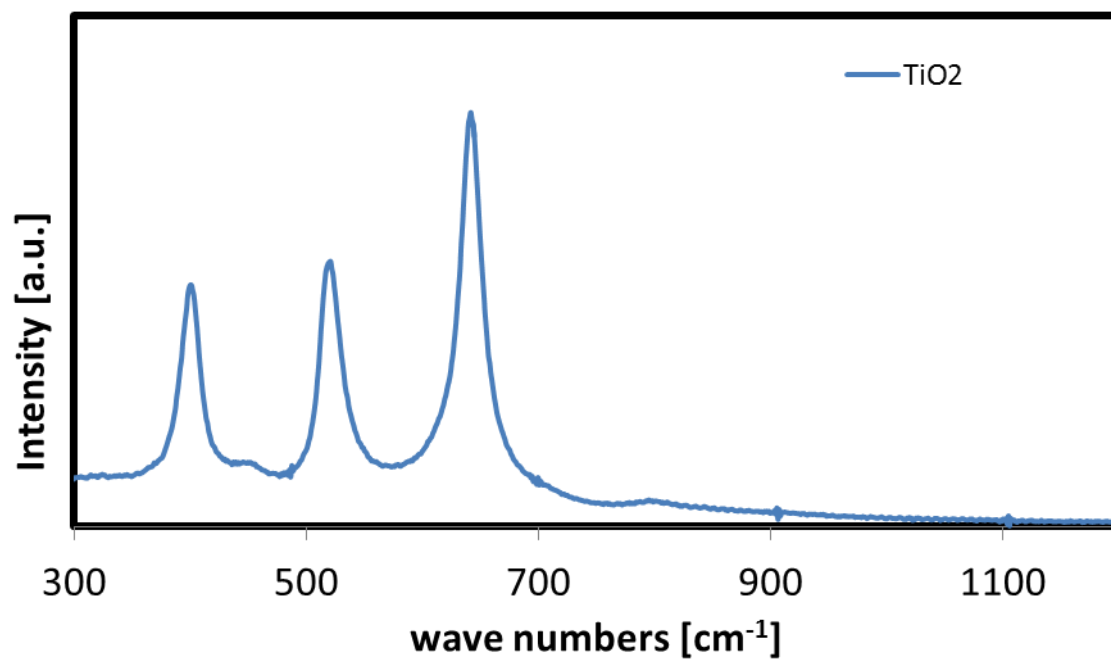


図 2.4 未使用触媒(含浸法)のラマンスペクトル

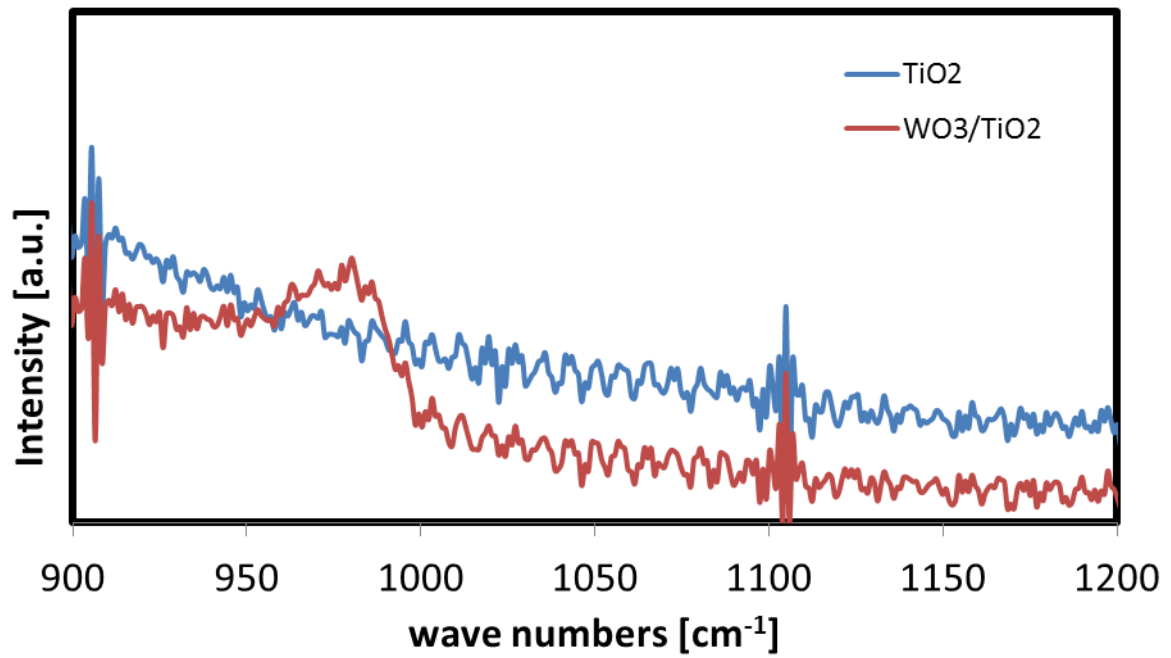


図 2.5 ラマンスペクトルの拡大図

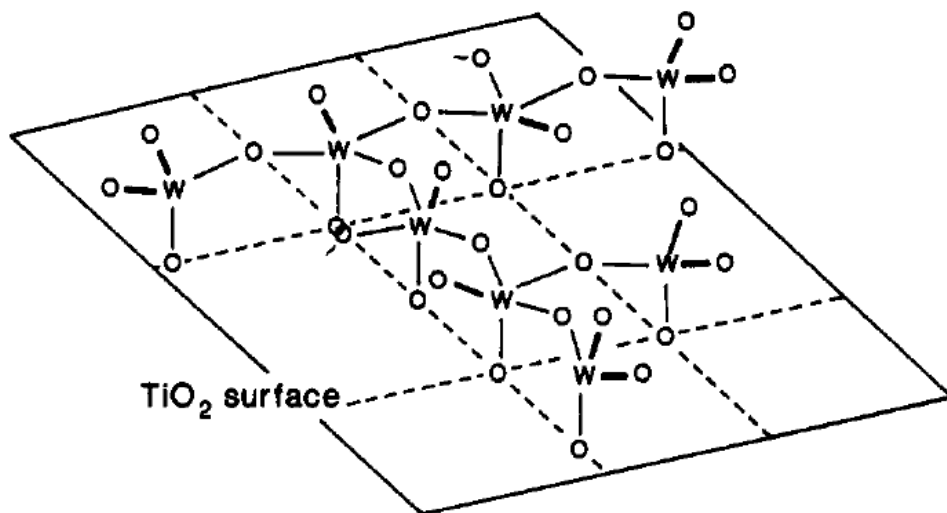


図 2.6  $\text{TiO}_2$  表面の  $\text{WO}_x$  種の模式図<sup>[40]</sup>



## 第3章 グリセリンの酸触媒反応

本章では、触媒安定性の検討に先立ち、グリセリン反応に対する  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒の活性を調査した。

### 3.1 グリセリン反応速度

まず、固体酸触媒上でのグリセリン反応速度について検討した。実験は 2 章に示した固定床流通式管型反応装置を用いて行った。触媒管(SUS316)の外径は 1/4 inch であり、無触媒系では外径 1/8 inch の SUS316 管を用いた。

・実験条件

反応温度： 330, 360, 370, 400°C

反応圧力： 33 MPa

グリセリン初期濃度： 0.05 mol/L (反応条件において)

グリセリン反応率の  $W/F$  依存性を図 3.1 に示す。グリセリンの反応率は温度が高くなるにしたがって大きくなっている。グリセリン反応率について、以下の式に従ってプロットを行ったものを図 3.2 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。傾きから反応速度定数  $k$  を求めた。

$$-\ln(1 - X) = k(W/F) \quad (3.1)$$

求めた反応速度定数より作成したグリセリン脱水反応のアレニウスプロットを図 3.3 に示す。アレニウスプロットの傾きから、グリセリン反応のみかけの活性化エネルギーは  $167 \pm 96$  kJ/mol と求めた。これは高温高压水中における硫酸触媒を用いたグリセリン脱水反応の活性化エネルギー 146 kJ/mol<sup>[41]</sup> と比較的近い値であり、グリセリン脱水反応が  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  上の Brönsted 酸によって促進されていると考えられる。なお、反応に使用した触媒は 4, 5 条件ごとに未使用のものに交換している。触媒の活性低下については第 4 章で詳述するが、本章における使用時にも起こっている。4, 5 条件のサンプリングに要する時間はおよそ 1 時間である。例として 370°C、33 MPa で  $W/F=5.6, 4.0, 2.9, 1.8$  の 4 条件を触媒を交換せずに反応させた際の活性低下の影響を考慮する。運転開始から  $W/F=1.8$  の条件のサンプリングま

ではおよそ 1 h が経過していた。第 4 章で示すように、370℃、33 MPa において 30 min 時点と 1 h 時点でのグリセリン反応率の比は 0.81 であることから、 $W/F=1.8$  のグリセリン反応率 0.26 を 0.81 で除すと、触媒活性低下の影響を除外することができ、その値は 0.32 である。このことから、反応速度の検討時における触媒活性低下の影響は無視できると考えられる。

次に、無触媒条件におけるグリセリンの反応についても検討した。

・実験条件

反応温度：400℃

反応圧力：33 MPa

グリセリン初期濃度：1.01 mol/L (反応条件において)

グリセリン反応率の滞留時間依存性を図 3.4 に示す。同じ図中に  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒を用いてグリセリン初期濃度 0.05 mol/L でのグリセリン反応率を、2 章で定義した滞留時間に対してプロットした。グリセリンの反応速度はグリセリン濃度に一次であるため、グリセリン初期濃度が同じ条件を考えると、無触媒条件の反応率はこの図の値よりもはるかに小さくなり、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒によって反応が促進されていることがわかる。

### 3.2 生成物選択性

次に、生成物収率について検討した。反応条件は 3.1 節と同様である。400℃における生成物を図 3.5 に示す。 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  グリセリンの脱水反応の生成物は主にアクロレインとアセトアルデヒドであり、わずかにヒドロキシアセトン、乳酸が観測された。各物質のグリセリン反応率に対するプロットすなわち Del プロットを図 3.6～3.9 に示す。これらの Del プロットから、まず、反応温度によらず起きている反応は変化しないと考えられる。そして、プロットの傾きに注目すると、アクロレインとヒドロキシアセトンはグリセリン反応率の低い時点からそれぞれ傾き 0.8 と 0.1 を示した。Del プロットの傾きは選択率を表し、アクロレインが反応初期において主生成物であることがわかる。一方アセトアルデヒドと乳酸はグリセリン反応率が低い時点では傾きがほぼ 0 であった。これらから、アクロレインとヒドロキシアセトンは反応初期から生成し、アセトアルデヒドと乳酸は反応初期には生成せず、反応が進行するにつれて生成していることがわかる。すなわち、アクロレインとヒドロキシアセトンはグリセリンから一次生成物として生成し、アセトアルデヒドと乳酸は

二次生成物として生成する。このことと、既往の報告<sup>[42]</sup>から、固体酸触媒上でのグリセリン脱水反応経路は、図 3.10 と推測される。なお、ホルムアルデヒドは高温高压水中で速やかに  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に分解してしまうこと、および HPLC で唯一感度を持つ RI 検出器において、ピークがグリセリンのものと重なってしまうことから、本研究では定性・定量できていない。

無触媒条件での生成物収率の滞留時間依存性を、図 3.11 に示す。生成物はアクロレイン、アセトアルデヒド、ヒドロキシアセトン、乳酸であった。固体触媒上での反応と異なり、アクロレインの選択率は触媒使用時と比べ低かった。

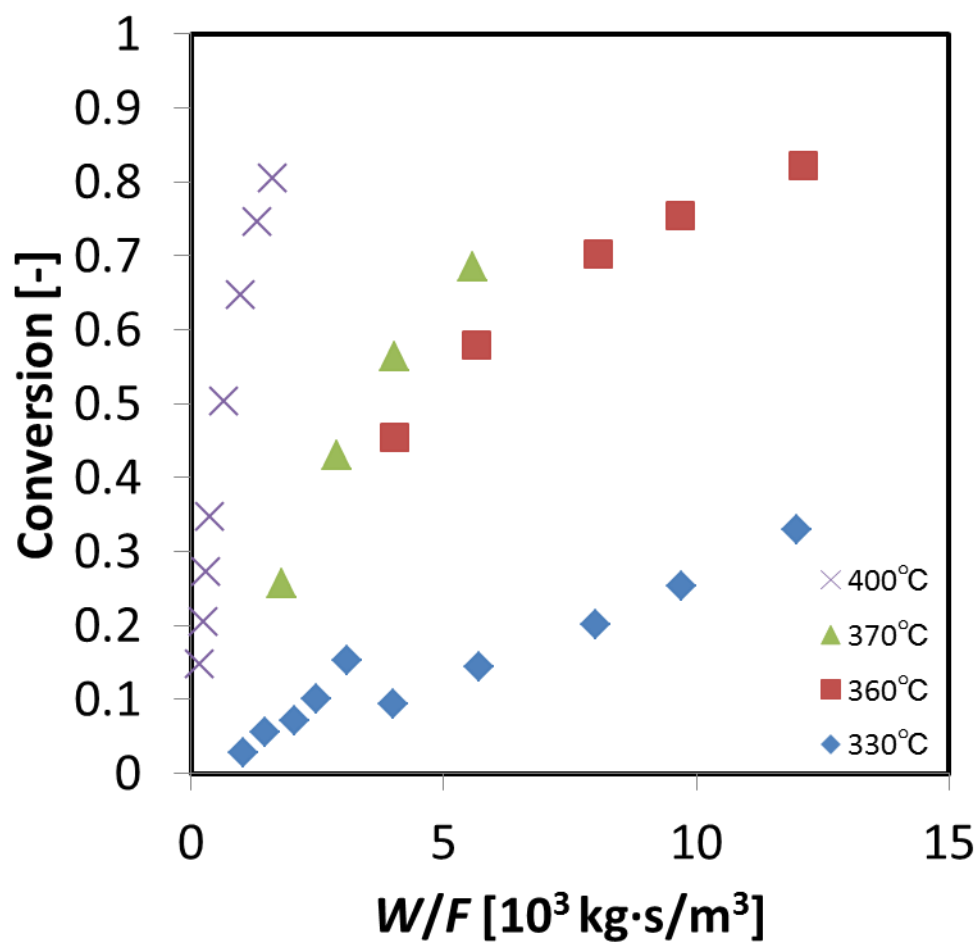


図 3.1 グリセリン反応率の  $W/F$  依存性

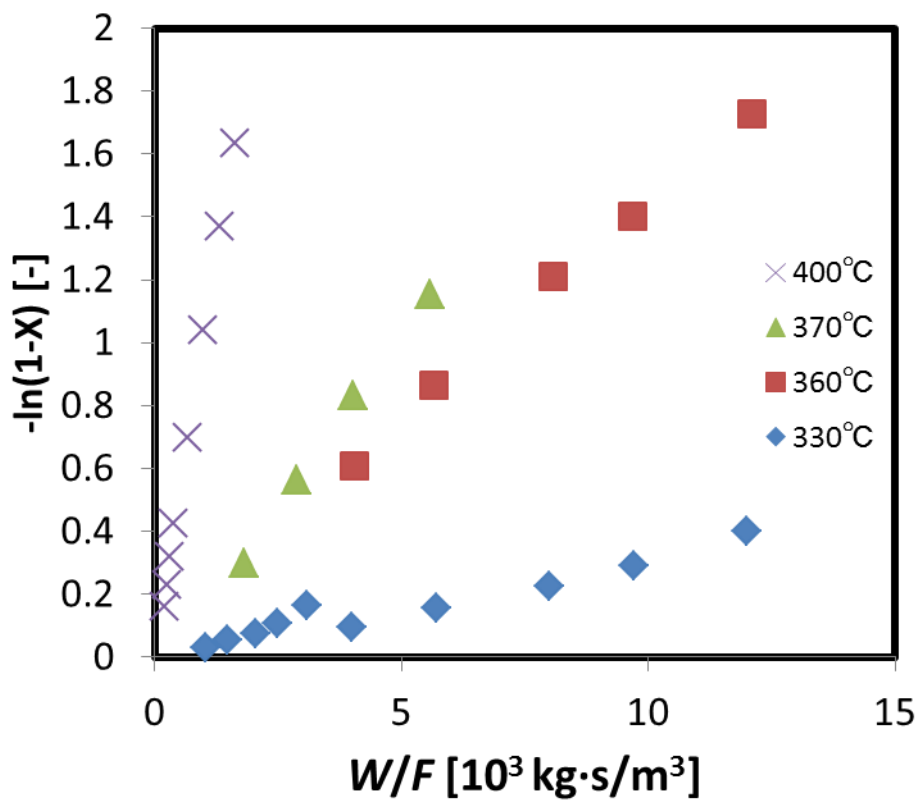


図 3.2 グリセリン脱水反応の擬一次プロット

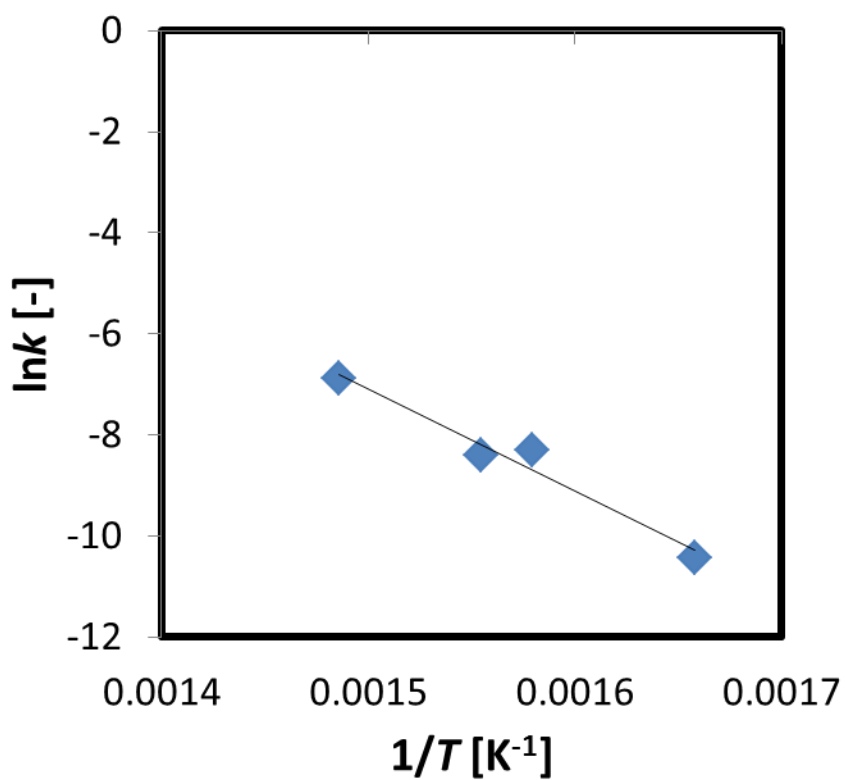


図 3.3 グリセリン脱水反応速度定数のアレニウスプロット

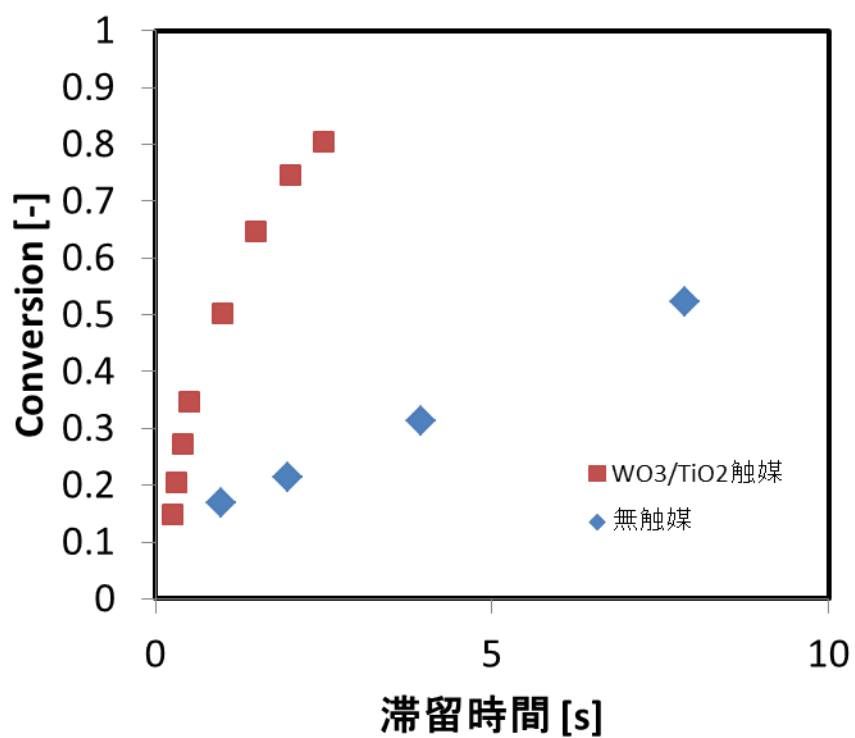


図 3.4 無触媒グリセリン反応率の滞留時間依存性

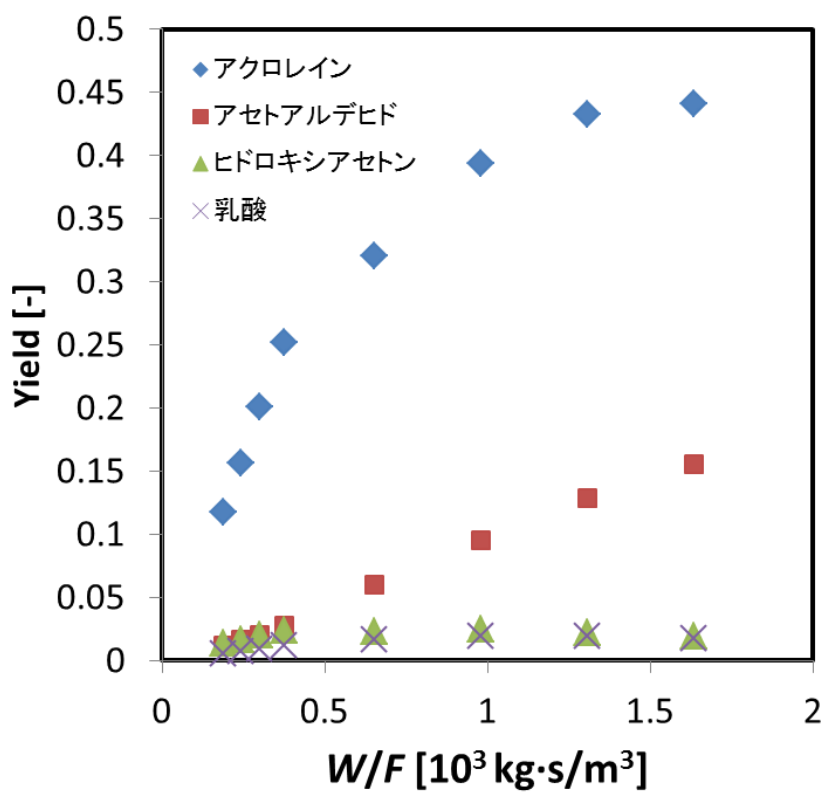


図 3.5 400°C、33 MPa 反応生成物収率

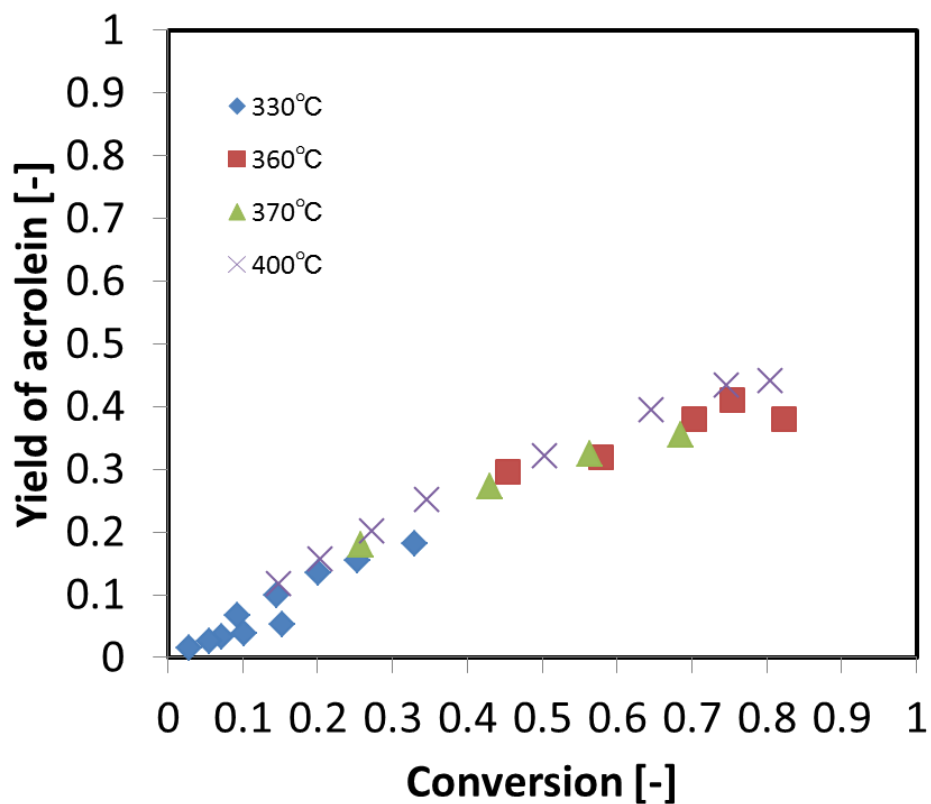


図 3.6 アクロレインの Del プロット

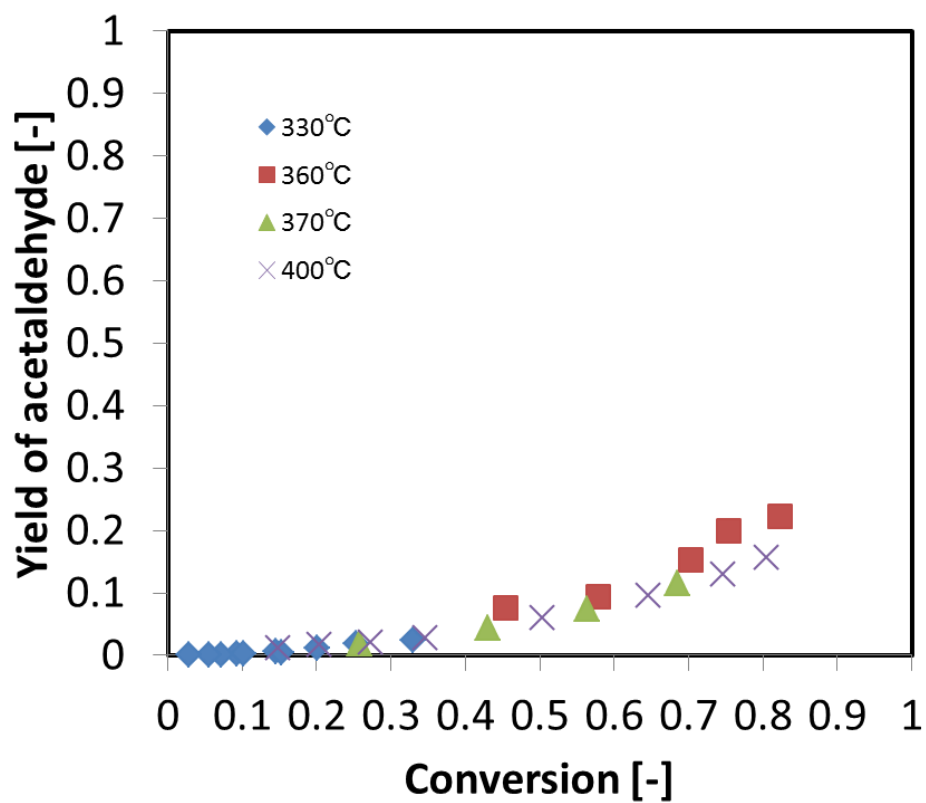


図 3.7 アセトアルデヒドの Del プロット

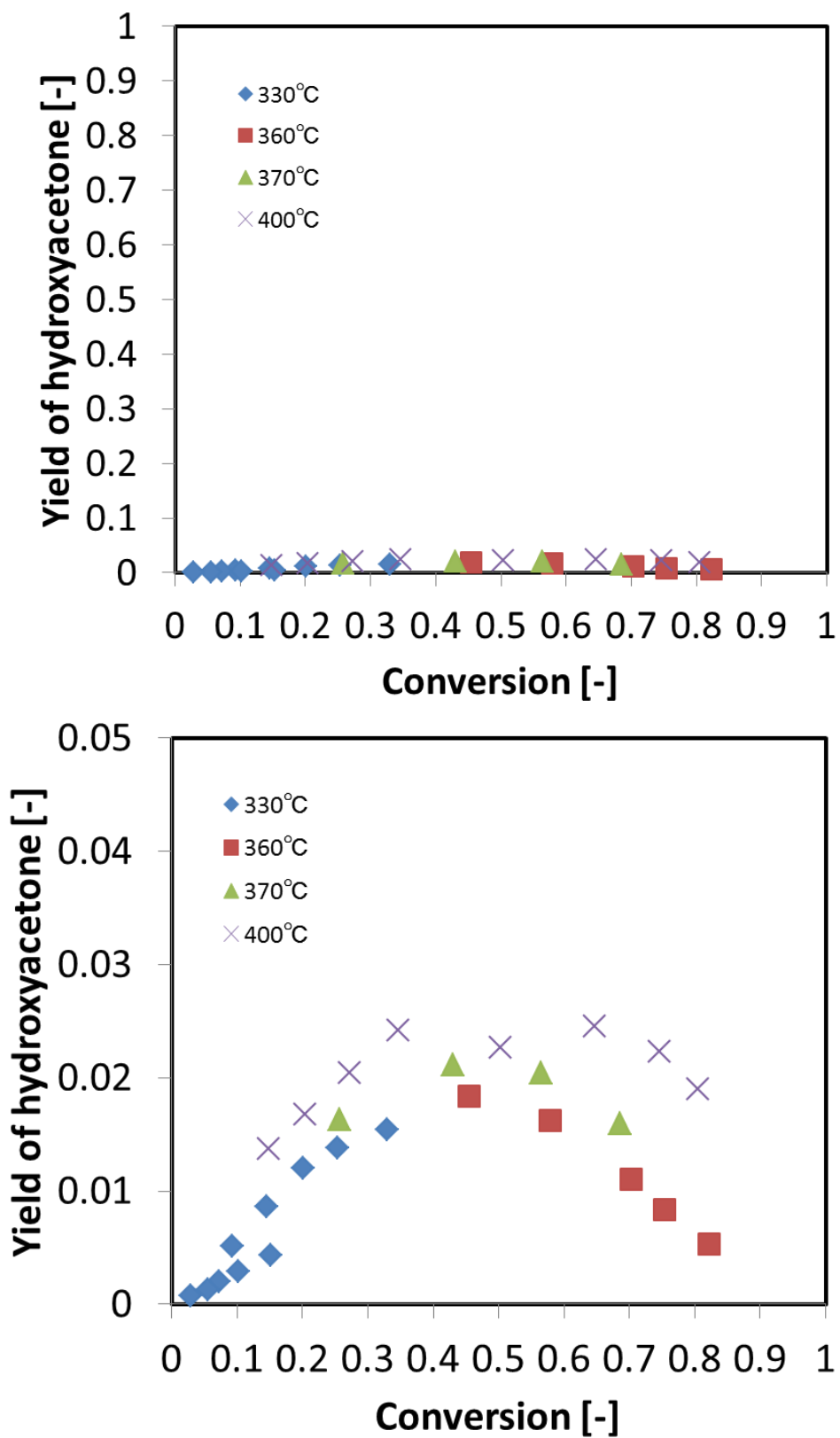


図 3.8 ヒドロキシアセトンの Del プロット



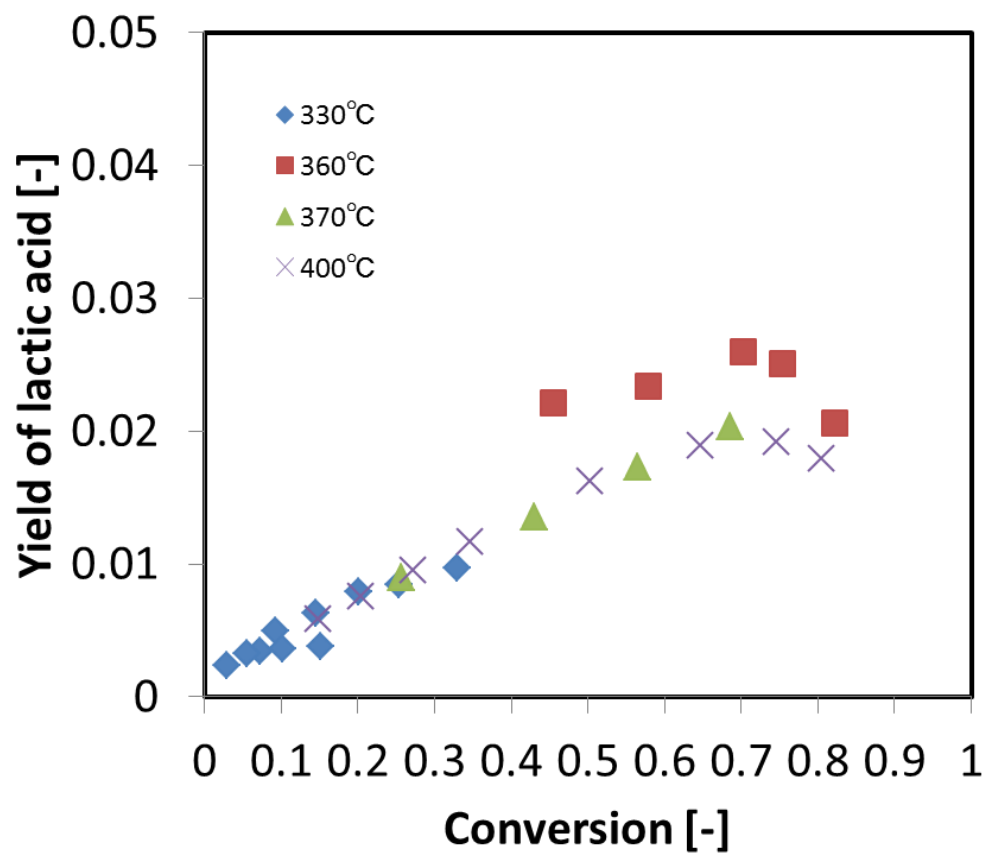
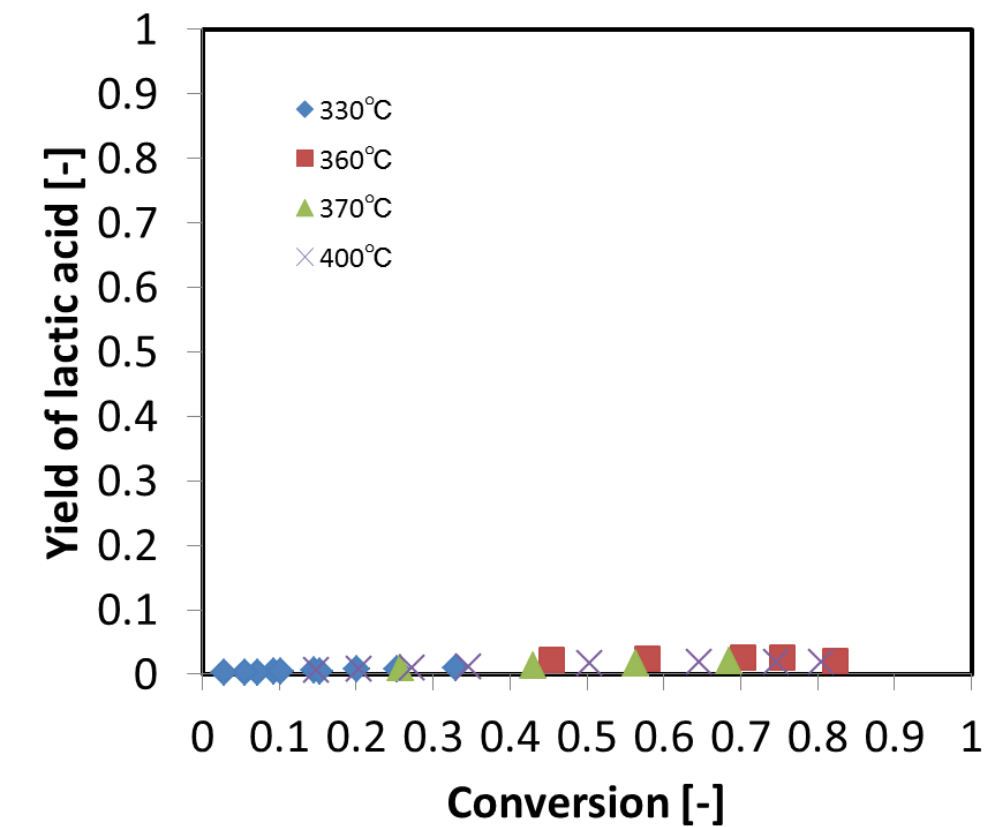


図 3.9 乳酸の Del プロット

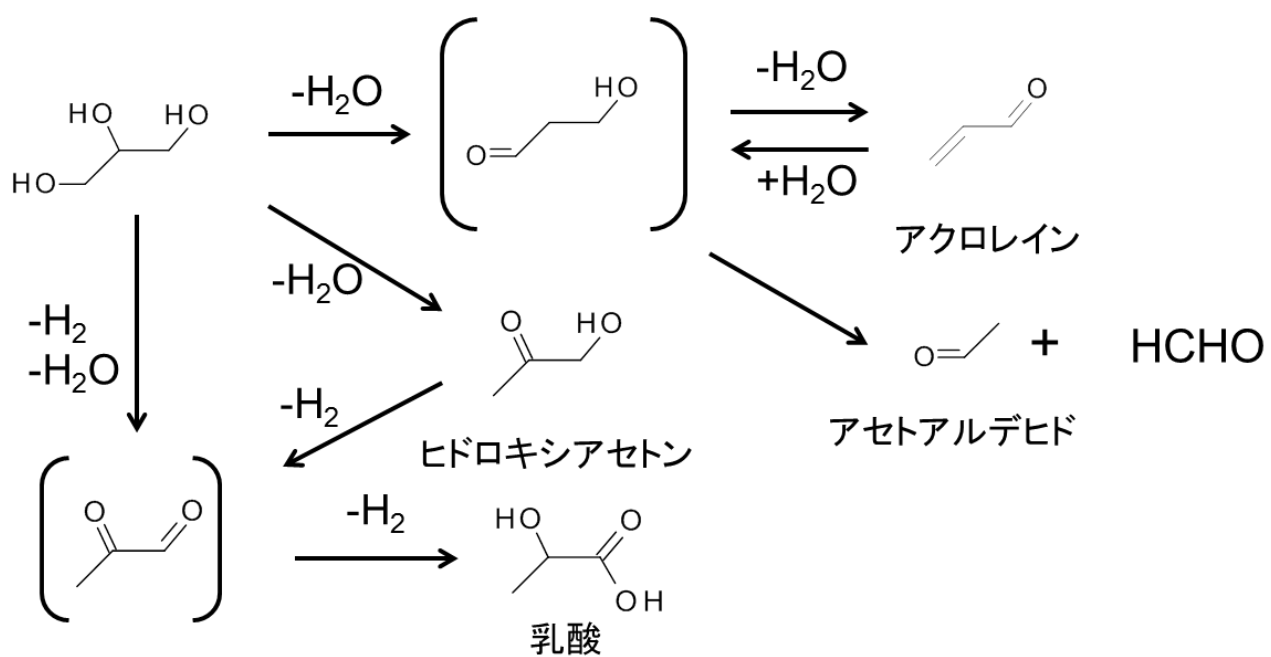


図 3.10 グリセリン反応経路図

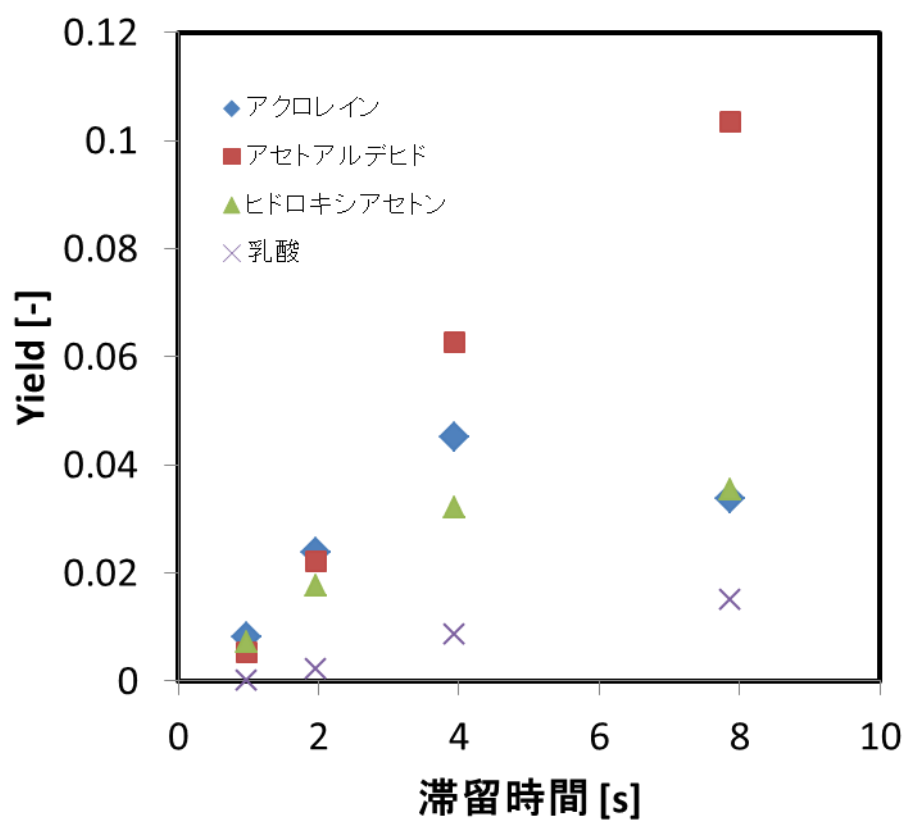


図 3.11 無触媒、高グリセリン濃度条件での反応物収率

## 第4章 触媒安定性の評価

本章では、グリセリン脱水反応に使用した固体触媒の変化について述べる。実験方法として流通式反応装置を用いて一定の反応条件で長時間運転し、適宜流出液をサンプリング、HPLC で分析することで生成物を定性・定量し触媒の反応活性の変化を調べた。

### 4.1 触媒活性変化

行った実験条件を以下にすべて記す。反応圧力は 33 MPa で行った。

#### ・実験条件

##### ・反応温度を変えた検討

反応温度：	360, 370, 380, 400°C	
グリセリン濃度：	0.05 mol/L	
運転時間：	6 h	
W/F および触媒充填量：	$2.42 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (400°C)	0.4949 g
	$2.36 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (380°C)	0.902 0g
	$2.56 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (370°C)	0.9189 g
	$2.54 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (360°C)	0.9688 g
	$12.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (360°C)	0.9562 g

グリセリン反応率、主生成物収率の運転時間依存性を、図 4.1～4.5 に示す。

##### ・運転時間を変えた検討

反応温度：	370, 400°C	
グリセリン濃度：	0.05 mol/L	
運転時間：	0.5, 1, 2, 6 h	
W/F および触媒充填量：	$2.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (370°C、0.5 h)	0.5128 g
	$2.52 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (370°C、1 h)	0.5141 g
	$2.57 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (370°C、2 h)	0.5256 g
	$2.56 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (370°C、6 h)	0.5233 g
	$2.46 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ (400°C、1 h)	0.5033 g

グリセリン反応率、主生成物収率の運転時間依存性を、370°C については運転時間に対していずれの運転時間条件でもグリセリン反応率、主生成物収率がほぼ同じ値だったため、

図 4.6 に代表して 6 h 反応時のものを示す。400℃に関しては、データが紛失してしまった。

・グリセリン濃度を変えた検討

これらの 2 条件のみ、反応管に外径 1/8 inch の SUS316 管を使用した。これら 2 つの条件では、運転時に反応管出口のフィルターが閉塞し、運転が停止した。

反応温度： 400℃  
グリセリン濃度： 1.01 mol/L  
運転時間： 12, 13 min (反応管閉塞のため)  
W/F および触媒充填量：  $0.892 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  (12 min) 0.134 g  
 $0.472 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  (13 min) 0.0709 g

これらの条件では、炭素の析出が激しかったためにグリセリン反応率とともに C-バランスを図 4.7 に示す。また、3 章で述べたようにこの濃度のグリセリンの反応速度は非常に速く、触媒を用いた場合にも触媒表面以外で起きる反応による生成物が見られた。

$W/F=0.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  における生成物収率を図 4.8 に示す。

・水のみを流した検討

反応温度： 360, 370, 400℃  
運転時間： 1 h (370℃), 6 h (360, 400℃)  
W/F および触媒充填量：  $0.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  (360℃) 1.2689 g  
 $2.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  (370℃) 0.8748 g  
 $0.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  (400℃) 1.2280 g

・水のみを流した触媒を用いた検討

反応温度： 360℃  
グリセリン濃度： 0.05 mol/L  
運転時間： 6 h  
W/F および触媒充填量：  $11.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  0.9105 g  
グリセリン反応率、主生成物選択性を図 4.9 に示す。

以上のすべての反応条件において、触媒の活性低下が起こっている。それぞれ詳しくみていく。図 4.1～4.5 の温度の違いを比べる。まずグリセリン反応率に関して、400℃では運

転開始時から直線的に活性が低下している。370, 380℃では運転初期に速やかな劣化が見られ、その後も緩やかに活性が低下している。360℃( $W/F=2.54 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$ )では 370, 380℃と同様に運転初期に急速な活性低下が見られ、活性が安定した後、6 h では再び活性が低下している。しかし 360℃ではグリセリン反応率が低く、誤差の範囲に入っているおそれがある。 $W/F=12.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$ の条件では、低反応率時より活性変化の挙動は安定しており、誤差の影響は小さくなったと考えられる。活性低下の挙動は 370, 380℃と似て、初期の速やかな活性低下と、それに続いて緩やかな劣化が起きているように見てとれる。一方生成物収率についてみると、グリセリン反応率の低下とともにアクロレイン収率が低下した。しかしアセトアルデヒド収率はほぼ一定値を示した。すなわち生成物の選択性が低下しており、これは触媒表面の状態が何らかの変化をしているためと考えられる。

続いて運転時間を変えた検討において、370℃、6 h 運転条件では、 $W/F$ を上記の温度の違いを調べた際の 370℃のものと同等にし、触媒充填量と供給物流量をともに約半分にした。図 4.3, 4.6 を比較すると、反応活性の絶対値および反応活性の低下の挙動にほぼ差異はなく、この条件において触媒表面の反応基質の拡散律速ではないことが示された。

グリセリン濃度の高い条件での実験では、活性低下の議論ができるほどの点がとれていない。流出液は茶色く濁っていた。流出液の写真を図 4. 10 に示す。低  $W/F$  条件では 2 点ではあるが、反応率は急速に低下している。

水のみを流した触媒を用いて反応を行った条件では、 $W/F$ の値がほぼ同等である図 4.5 と図 4.9 を比較する。2つの条件におけるグリセリン反応率の運転時間依存性をあわせて図 4.11 に示す。未使用触媒を用いた場合、先述したように運転開始初期に速やかな劣化が起こり、そののち緩やかな劣化が起こった。一方で 360℃において 6 h 水を流通した触媒を反応に用いると、運転初期の速やかな劣化が起こらず、運転初期から緩やかな劣化が続いているように見受けられる。

## 4.2 活性変化の原因

以上に挙げた運転時間と反応活性の低下について、活性低下と使用後の触媒の分析結果を比較することで、活性低下の原因を考察した。

高温高圧水中の固体触媒劣化の原因を、一般的に知られている固体触媒劣化の原因<sup>[43]</sup>から類推し、以下の項目について検討した。

- (i) 結晶構造の変化
- (ii) 比表面積の変化

(iii) 炭素析出による活性点の被覆

(iv) 活性成分の損失

#### 4.2.1 触媒構造の変化

まず、触媒の結晶構造が変化していないか、XRD によって確認した。結果を図 4.12, 4.13 に示す。なお、3 章において W/F 依存性の検討に使用した触媒も 1 h 程度反応に使用されていたため、あわせて示す。使用後も結晶構造は変化せず、anatase を主構造にわずかに rutile を含んだ構造であった。タングステン由来のピークは使用後においても見当たらなかった。WO<sub>3</sub> を担持していない TiO<sub>2</sub> では、400℃、33 MPa で anatase が rutile に変化する<sup>[44]</sup>が、WO<sub>3</sub> の担持によって変化が抑制できることが報告<sup>[45]</sup>されている。本研究においても同様のことが示された。

また、未使用触媒と 380℃、33 MPa で 6 h 使用後触媒の TEM 像を図 4.14 に示す。未使用の触媒の粒子表面に多数存在した島状の部分が、使用後の触媒ではすべて消失している。島状の部分が WO<sub>x</sub> 種だとすると、運転時間にともなってアクロレイン選択性が小さくなることが、触媒表面からの WO<sub>x</sub> 種の減少によるものと推測される。

#### 4.2.2 触媒細孔構造の変化

高温高圧水中での使用により、触媒の細孔構造が変化し比表面積が減少することが  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において報告されている<sup>[30]</sup>。そこで触媒の比表面積変化から、細孔構造の変化の有無を確認するため、使用後の触媒を BET 比表面積計で分析した。分析した触媒は 4.1 節中「水を流した触媒を用いた検討」で使用後の触媒である。すなわち、360℃、33 MPa の高温高圧水流通下に合計 12 時間さらされていたことになる。使用後の触媒には、表面に 1.5wt% の炭素が析出していた。この炭素をマッフル炉中空気雰囲気下で、300℃、2 h 保持することで酸化除去し、この触媒についても比表面積を測定した。

未使用触媒および上記 2 つの触媒の BET 比表面積を表 4.1 に示す。これより、触媒表面が炭素で被覆されることで比表面積がわずかに小さくなるが、炭素の除去で比表面積は回復される、つまり、固体触媒自体の細孔構造には変化がないことが示された。

表 4.1 触媒の BET 比表面積

	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]
未使用	41.4
使用後	38.7
炭素除去後	41.3

### 4.2.3 炭素析出による活性点の被覆

活性低下の原因であるが、固体酸触媒上でのグリセリン脱水反応についての気相中の検討では、グリセリン脱水反応によって生成したアクロレインが重合反応を起こし、触媒表面へ炭素質として析出することで活性点が被覆されたり、細孔が炭素で閉塞することによって比表面積が低下したりし、有効に使える活性点が減少することで活性低下が起こっていると報告<sup>[33]</sup>されている。なお、HPLC クロマトグラムにおいて、360℃以上の反応温度では、アクロレインのピーク(保持時間 36 min)以降に同定のできていないピークが多数存在する。保持時間 40 min 以降の HPLC クロマトグラムを図 4.15 に示す。HPLC の保持時間はおおむね分子量に比例すると考えられるため、これらのピークは重合生成物由来のものだと考えられる。そこで、使用後の触媒を 2 章に示す条件で TG-DTA 分析にかけ、触媒表面への炭素析出について調べた。TG-DTA 挙動について説明し、炭素析出量の求め方を記す。TG-DTA 分析結果の代表的な例を図 4.16、図 4.17 に示す。特徴的な挙動として 50, 180, 250, 400℃の 4 つの温度に注目した。50℃付近の重量減少は、DTA が吸熱を示すことから、触媒表面に吸着した水の蒸発によるものだと考えられる。180℃付近の重量減少は、同様に DTA が吸熱を示すこと、およびグリセリンの沸点が 290℃であることから、触媒表面に吸着している炭素数の少ない有機物の蒸発ではないかと考えられる。250℃付近の重量減少は、DTA が発熱を示すことから、有機物の分解反応が起こっていると考えられる。有機物の定性はできていないが、可能性として、沸点 290℃だがそれ以下の温度で熱分解するといわれるグリセリンや、炭素数の少ない重合体が考えられる。400℃付近の重量減少は、DTA が吸熱を示すことから、有機物の酸化分解反応によるものと考えられる。

これら 4 つの重量変化のうち、炭素析出による重量変化は酸化あるいは熱分解を伴わなければ触媒表面から除去されない強い吸着物の除去によるものと考え、250, 400℃付近における重量変化であるとした。すなわち、炭素析出量を求める際には、触媒表面に吸着している水や有機物が蒸発し終わった 210℃における重量を、「除吸着物質触媒重量」とし、250, 400℃で炭素を酸化分解し終わった 420℃における重量を、「除炭素触媒重量」とし、

$$(\text{除吸着物質触媒重量}) [\text{g}] - (\text{除炭素触媒重量}) [\text{g}] = (\text{析出炭素重量}) [\text{g}] \quad (4.1)$$

より「析出炭素重量」を求め、



$$\frac{(\text{析出炭素重量})[\text{g}]}{(\text{除吸着物触媒重量})[\text{g}]} \times 100 = (\text{炭素析出量})[\text{wt}\%] \quad (4.2)$$

より炭素析出量[wt%]を求めた。4.1 節「温度を変えた検討」の 5 つの触媒についても求めた炭素析出量を図 4.18 に示す。360～380℃においては TG 減少は 250℃の DTA 発熱ピークのみからなるため、炭素による活性低下の寄与は小さいと考えられる。400℃においては顕著に炭素析出量が多く、重量減少のうち 7.6 ポイント分は 400℃の DTA 発熱ピークからなっているため、炭素析出による活性低下が大きな寄与を占めているのではないかと考えられる。

前述のように、運転時間 6 h のとき 400℃において顕著に炭素析出量が多く、他の温度では炭素析出量は少なかった。各条件においてグリセリン反応量が異なるため、運転中に反応した総グリセリン量で炭素析出を整理し、図 4.19 に示す。反応グリセリン量が同程度のときでも、400℃は他の温度よりも炭素析出量が大きいことがわかる。3.2 節において観測された生成物より、析出炭素の前駆体となると考えられるのは、アクロレインである。一般にアクロレインは非常に重合反応を起こしやすいため、本研究においても触媒表面で重合反応を起こし、重合度の高い炭素質となって析出すると考えられる。すなわち、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、触媒表面に炭素は析出しないと考えられる。3 章における検討より、400℃におけるアクロレイン生成速度は大きいため、アクロレイン生成が除去より速いと考えられる。このことが 400℃で炭素析出が顕著に見られたことに寄与していると考えられる。

次に、運転時間を変化させて、370、400℃における炭素析出量の変化を測定した。各温度における運転時間と炭素析出量の関係を図 4.20 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。さらに、TG-DTA 分析の結果は 370℃においてはいずれの運転時間条件でも図 4.16 に示すように 250℃での発熱ピークを伴った重量減少を示した一方で、400℃での使用後触媒においては、図 4.21 に示すように、炭素の燃焼によるものと考えられる発熱ピークが、1 h 使用触媒では 250℃付近のみに表れるのに対し、6 h 使用触媒では 400℃付近にも表れていた。運転時間の増加に伴ってアクロレインの重合が進行し、より高温でないと酸化されない高分子量の炭素が生成されていると考えられる。

370℃では運転時間の増加が炭素析出量の増加につながらないため、図 4.3 に示される運転時の活性変化に対する炭素析出の影響は大きくないと考えられる。一方 400℃では運転時

間とともに炭素析出量が増加する傾向が見られているため、図 4.1 に示した活性変化に対して、炭素析出が影響を与えていると考えられる。また、380℃以下の温度においては、図 4.18 に示した運転時間で整理した炭素析出量、および図 4.19 に示したグリセリン反応量と炭素析出量の関係から、370℃のときと同様に運転時間の増加が炭素析出量の増加につながらないと考えられ、炭素析出の反応活性に与える影響は大きくないと考えられる。

高濃度のグリセリンを反応させると、先述のように反応管が閉塞し、運転が停止してしまう。使用後の触媒管を開封すると、下流側のフィルターには真っ黒な炭素質がこびりついていて、これは、触媒表面に高濃度でアクロレインが存在するため、アクロレイン重合反応の速度が大きかったためだと考えられる。このように、炭素の析出は触媒活性に影響を与える可能性があるのみならず、装置の運転を停止させてしまう原因となりうる。

詳細な検討ができていないため現時点では推測の域をでないが、アクロレイン生成速度あるいは触媒表面におけるアクロレイン濃度がある閾値をこえると、炭素析出量が運転時間に伴って増加するようになるのではないかと考えられる。

#### 4.2.4 活性成分(WO<sub>3</sub>)の減少

触媒からの WO<sub>3</sub> の減少が予想されたため、EDX により触媒中の WO<sub>3</sub> 量を分析した。種々の温度条件での WO<sub>3</sub> 減少率の運転時間依存性を図 4.22 に示す。なお、WO<sub>3</sub> 残存率および WO<sub>3</sub> 減少率を以下の式で定義した。

$$(\text{WO}_3 \text{ 残存率}) = \frac{(\text{使用後触媒中 WO}_3 \text{ 重量})}{(\text{未使用触媒中 WO}_3 \text{ 重量})} \quad (4.3)$$

$$(\text{WO}_3 \text{ 減少率}) = 1 - (\text{WO}_3 \text{ 残存率}) \quad (4.4)$$

運転時間に伴って WO<sub>3</sub> 減少率は大きくなっており、グリセリン反応率の低下に WO<sub>3</sub> 減少が影響していることが考えられる。

WO<sub>3</sub> 量が活性に与える影響を検討するため、グリセリンを流さずに水のみを流し、WO<sub>3</sub> が減少した触媒を用いて反応を行った。実験条件は 4.1 節に記した 360℃水流通条件および水流通触媒使用グリセリン脱水反応条件である。結果を図 4.11 に示す。360℃水流通処理後の触媒中の WO<sub>3</sub> 残存率は 0.87 であり、水流通処理後の触媒を用いて反応を行った、その使用後の触媒中に含まれる WO<sub>3</sub> 残存量は 0.70 であった。また、360℃、33 MPa にて  $W/F=12.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$  で 6 h 運転すると、その使用後の触媒の WO<sub>3</sub> 残存量は 0.64 であった。

運転終了時には水流通処理後の触媒を用いても、未使用の触媒を用いても、グリセリン反応率が同程度であることから、 $\text{WO}_3$  残存量は反応活性に影響を与えるものの、その影響の定量的理解はまだできない。

次に運転時に起きる  $\text{WO}_3$  の減少について、グリセリン反応速度の検討も含め、これまでに使用してきた触媒を用いて、 $\text{WO}_3$  減少速度の速度論的解析を行った。

先程定義した  $\text{WO}_3$  減少率を  $x$  で表す。 $\text{WO}_3$  の減少は担体である  $\text{TiO}_2$  表面からの  $\text{WO}_3$  の脱離であると考え、その脱離が外部からの物質に無関係に起こると仮定すると、 $\text{WO}_3$  の減少率  $x$  は  $\text{WO}_3$  の未反応率  $(1-x)$  に比例すると考えられ、 $x$  は次の式に従う。

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (4.5)$$

積分すると、

$$1-x = \exp(-kt) \quad (4.6)$$

$$\therefore -\ln(1-x) = kt \quad (4.7)$$

が得られる。 $\text{WO}_3$  の横軸  $t$ 、縦軸  $-\ln(1-x)$  のプロットを図 4.23 に示す。なお、すべての温度でゼロ点を通している。図 4.13 における各温度の傾きから速度定数  $k$  を求め、作成したアレニウスプロットを図 4.24 に示す。図 4.24 中に 33 MPa における水のイオン積を合わせて載せる。プロットは水のイオン積を考慮しても明確な法則性を持っているようには見えない。300, 330, 380℃ は 1 点しかないこと、360℃ において値のばらつきが非常に大きいことより、正確な値が見られておらず、より精密に検討しなければならないと考えている。

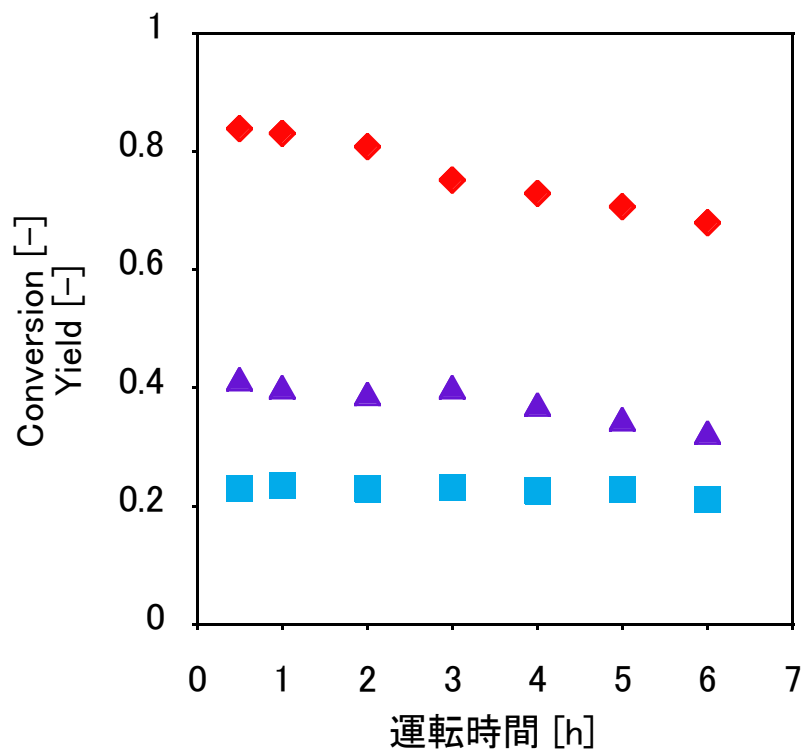


図 4.1 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (400°C、 $W/F=2.4 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ 、

◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)

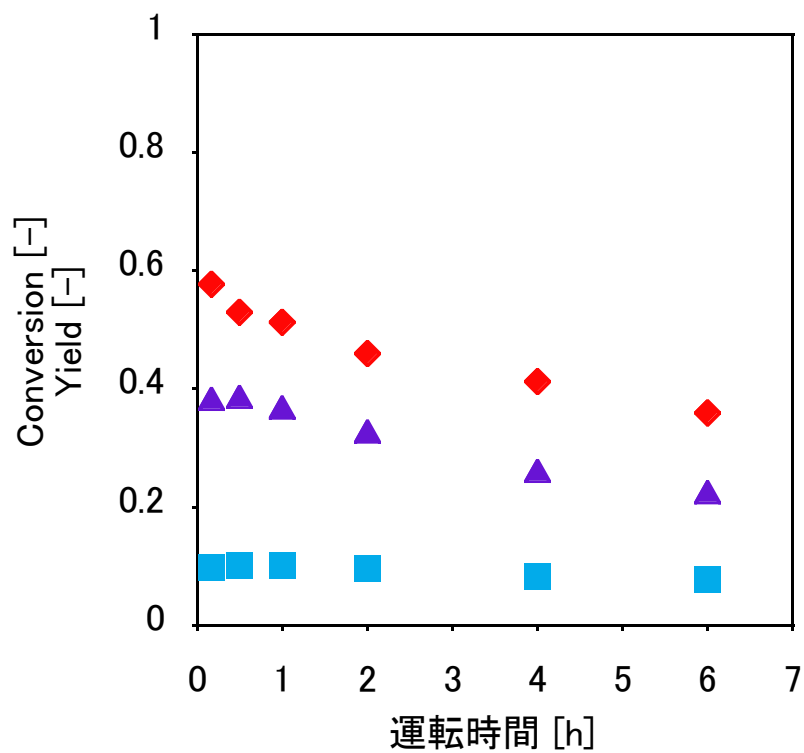


図 4.2 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (380°C、 $W/F=2.4 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ 、

◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)

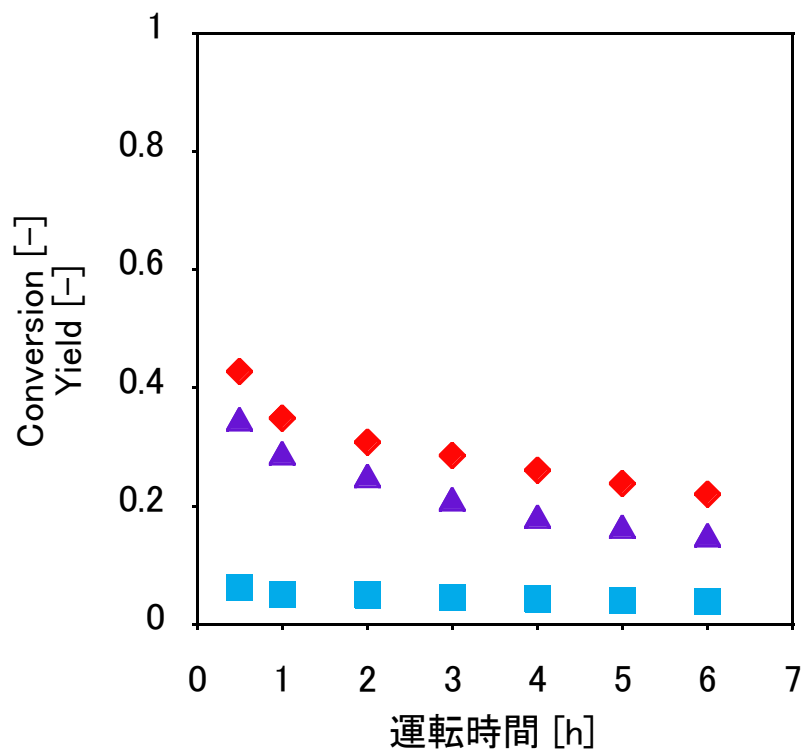


図 4.3 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (370°C、 $W/F=2.6 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ 、  
◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)

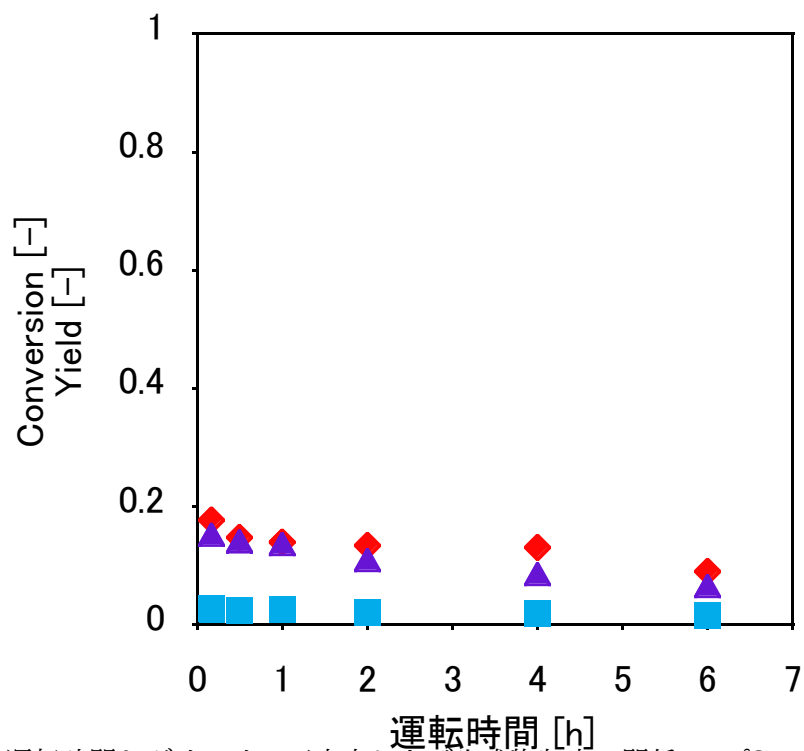


図 4.4 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (360°C、 $W/F=2.6 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ 、  
◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)

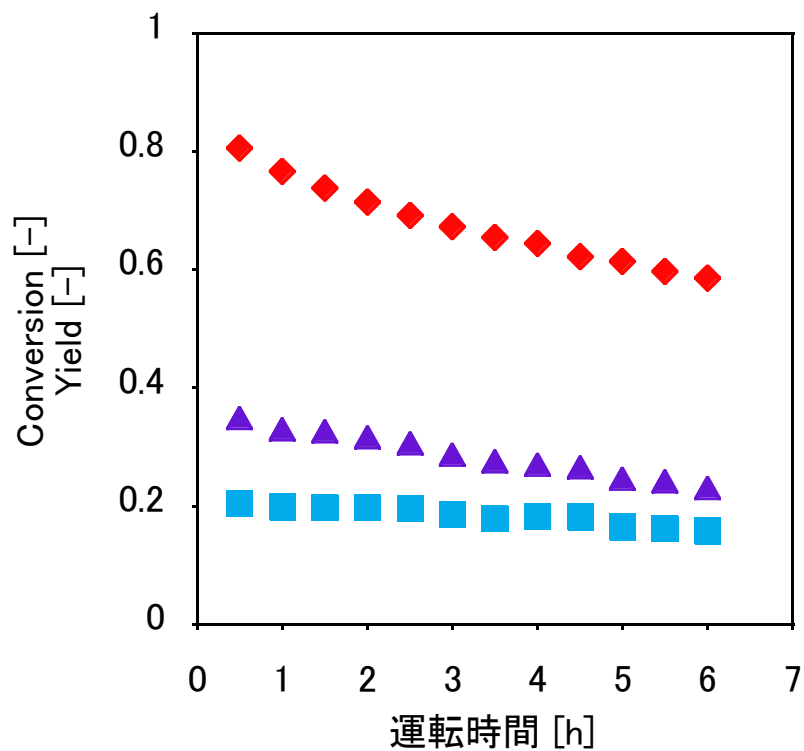


図 4.5 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (360°C、 $W/F=12.2 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ 、  
◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)

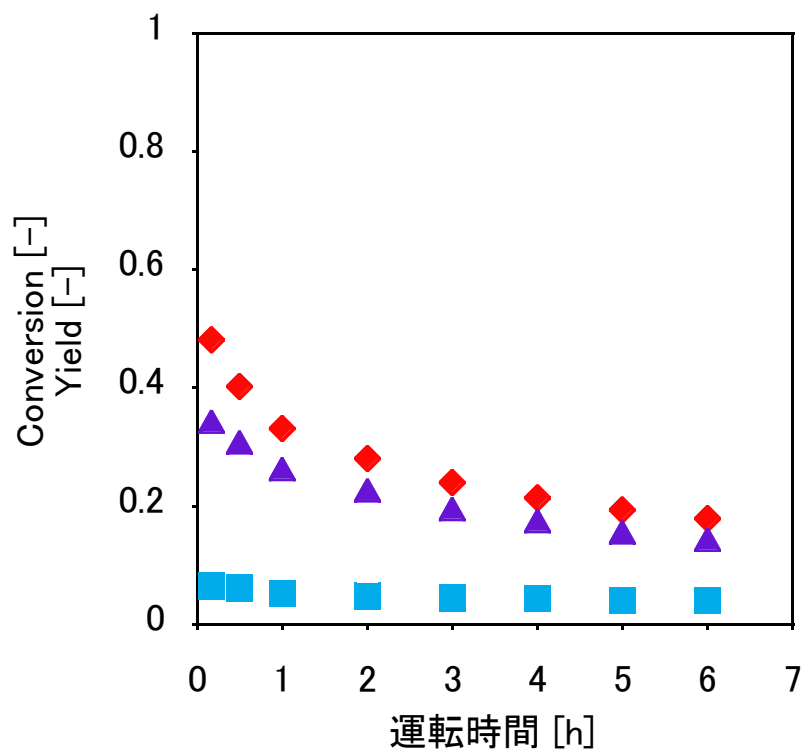


図 4.6 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (370°C、 $W/F=2.6 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ 、  
◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)

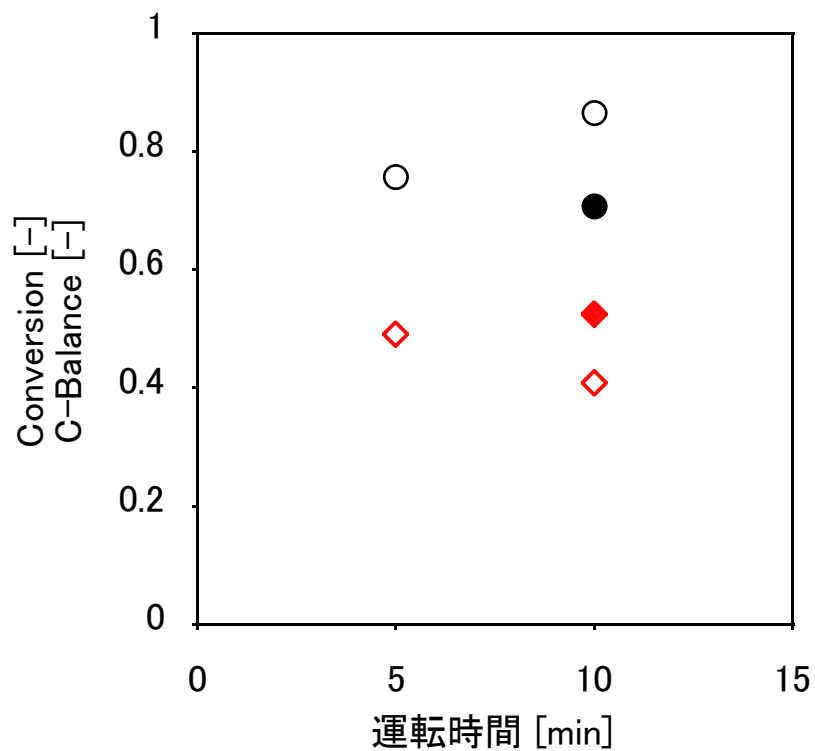


図 4.7 高濃度グリセリン流通実験結果

(◆ : グリセリン反応率, ■ : C-Balance)

黒塗り :  $W/F=0.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$ , 中抜き :  $W/F=0.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$ )

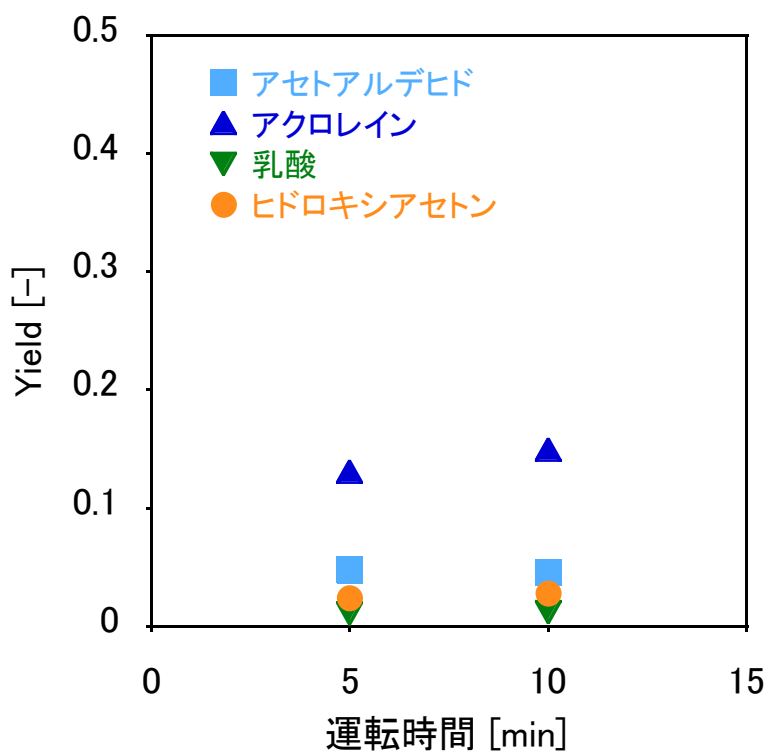


図 4.8 高濃度グリセリン流通実験結果( $W/F=0.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$ )

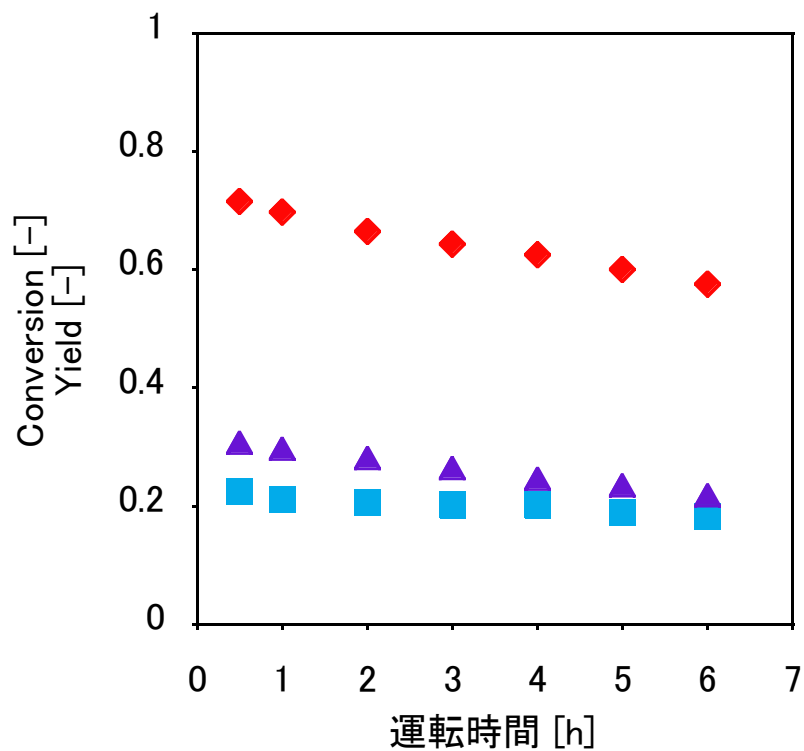


図 4.9 運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係 (水流通後触媒使用、360℃、 $W/F=11.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$ 、◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率)



図 4.10 高濃度グリセリン流通時の流出液の写真 (400℃、33 MPa、グリセリン濃度：1.01 mol/L)



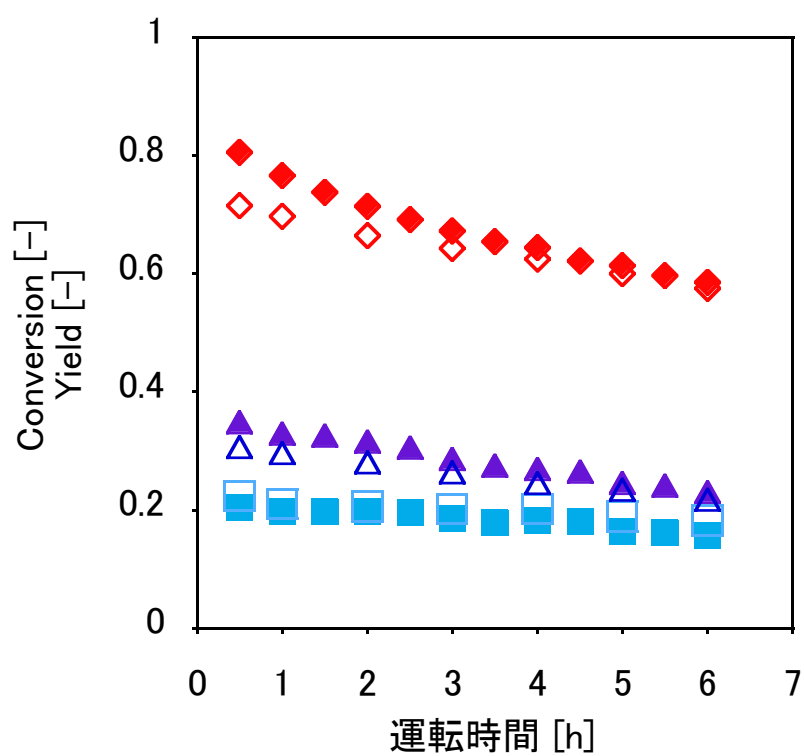


図 4.11 異なる触媒を用いた場合の運転時間とグリセリン反応率および生成物収率の関係  
 (◆：グリセリン反応率、▲：アクロレイン収率、■：アセトアルデヒド収率  
 黒塗り：未使用触媒、中抜き：水流通後触媒)

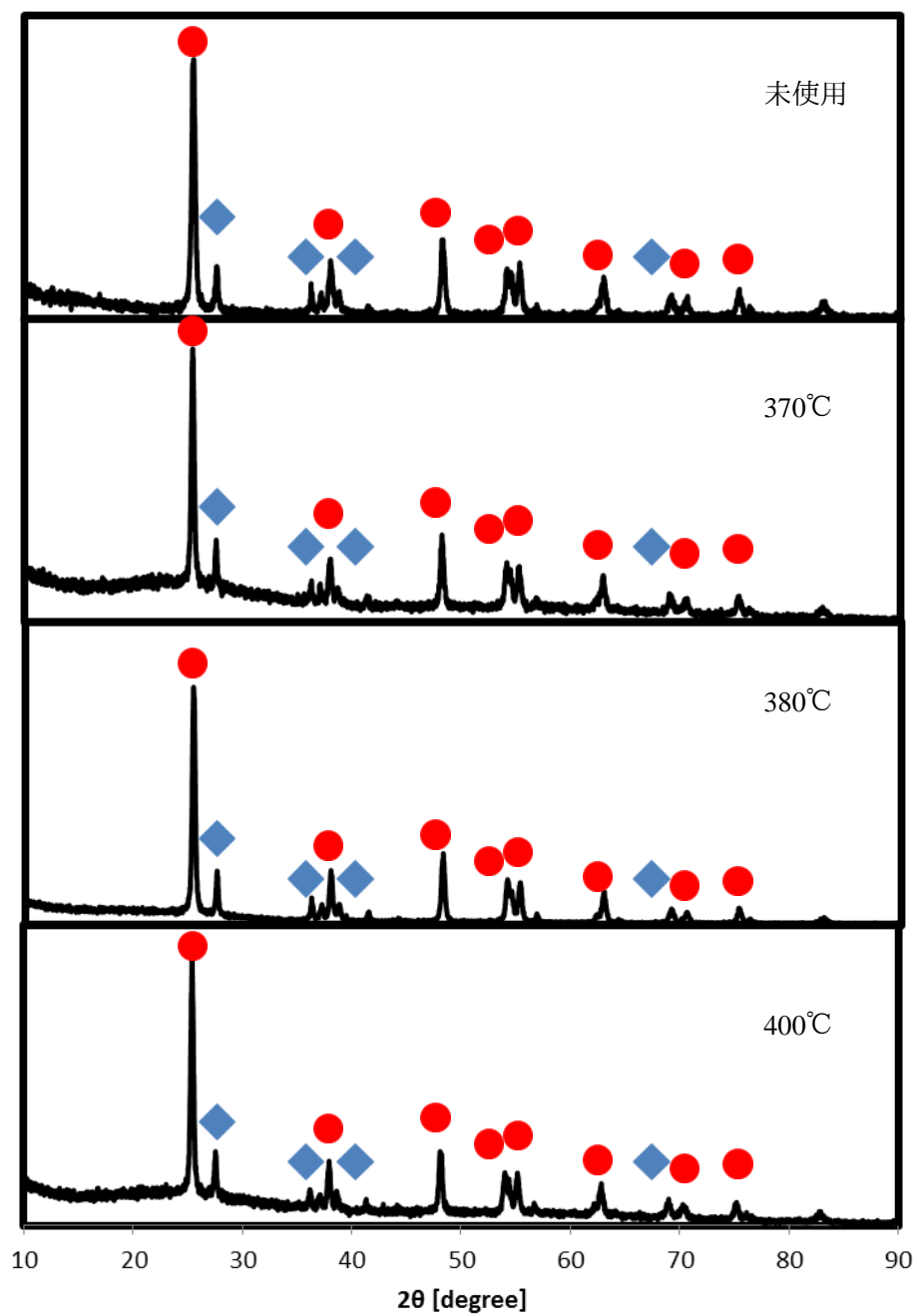


図 4.12 使用前後の触媒 XRD パターン

● : anatase, ◆ : rutile

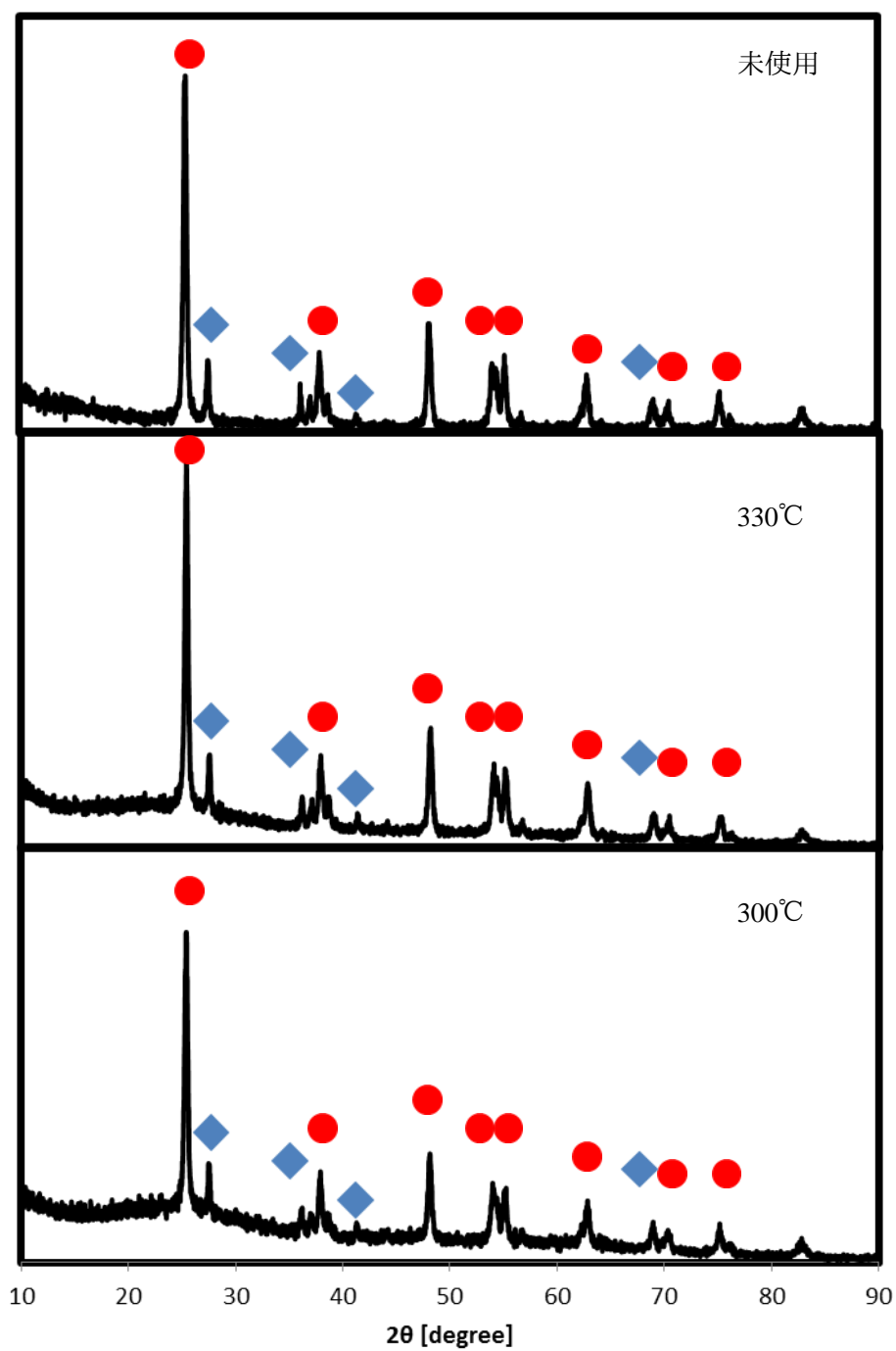


図 4.13 使用前後の触媒 XRD パターン

● : anatase, ◆ : rutile

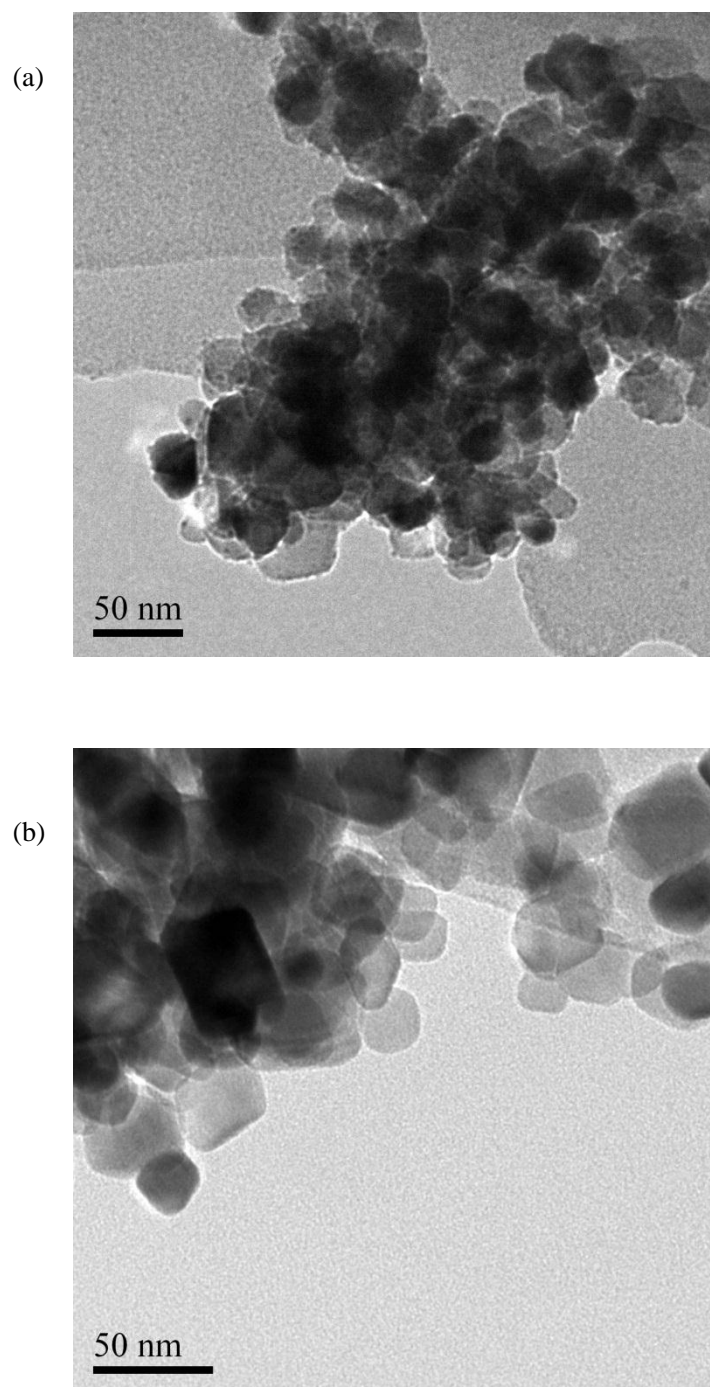


図 4.14 触媒一次粒子の TEM 像

(a) : 未使用触媒

(b) : 380°C、33 MPa、6 h 使用後触媒

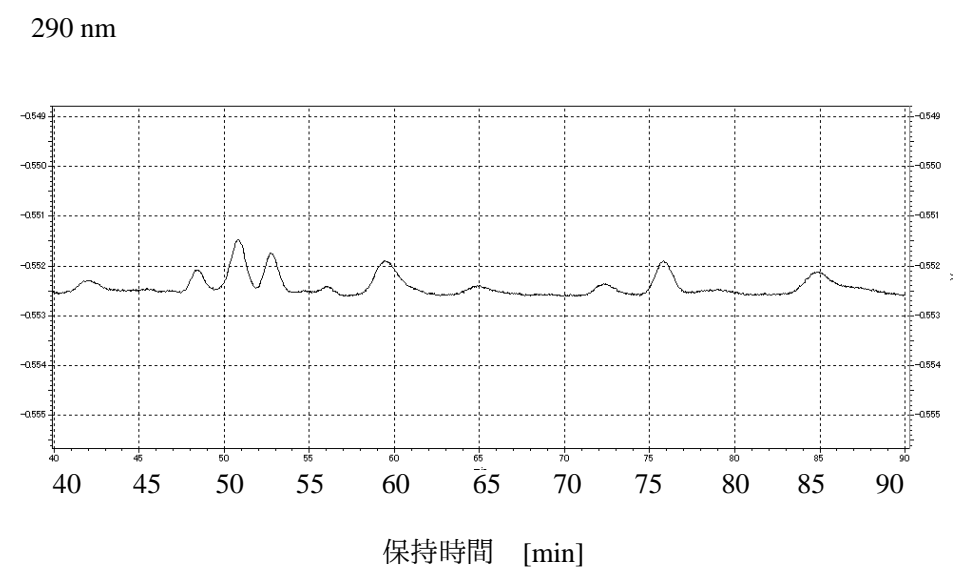
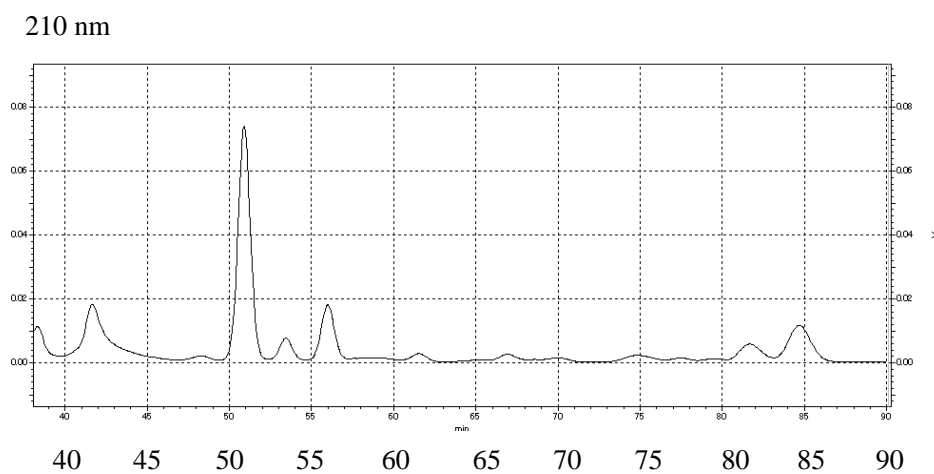
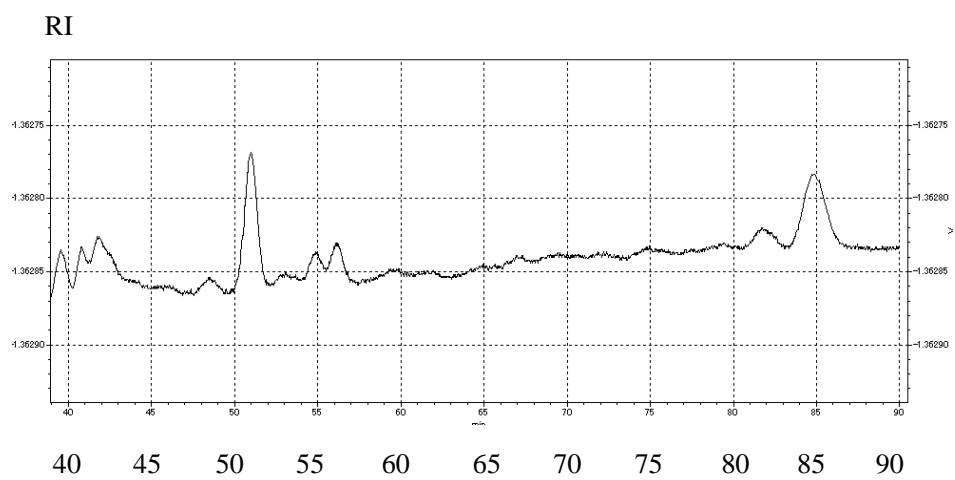


図 4.15 HPLC クロマトグラム  
(400°C、33 MPa、 $W/F=2.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s/m}^3$  における回収液)

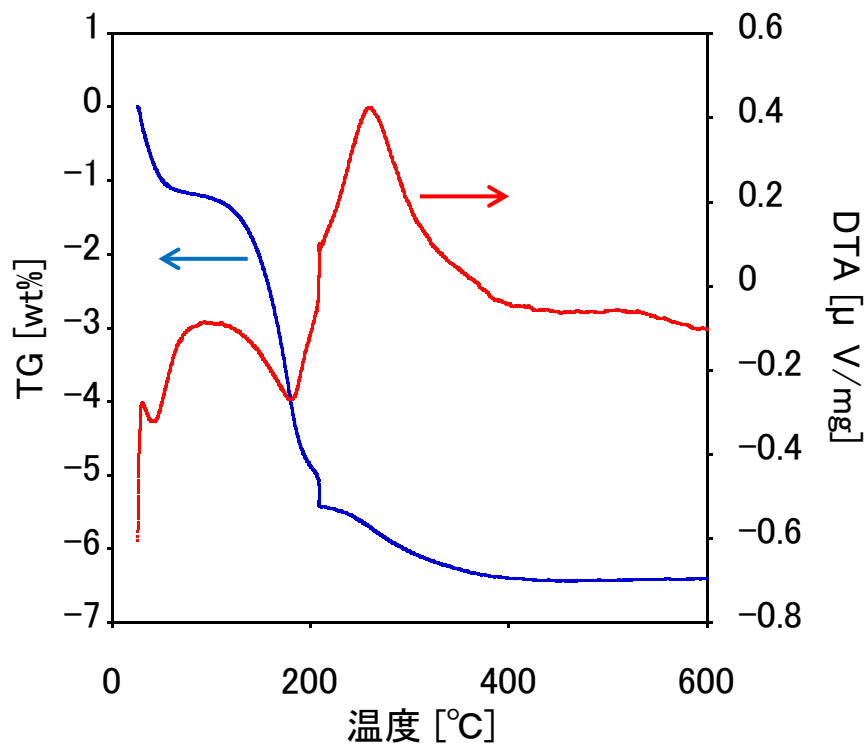


図 4.16 TG-DTA 分析結果  
(370°C、33 MPa、30 min)

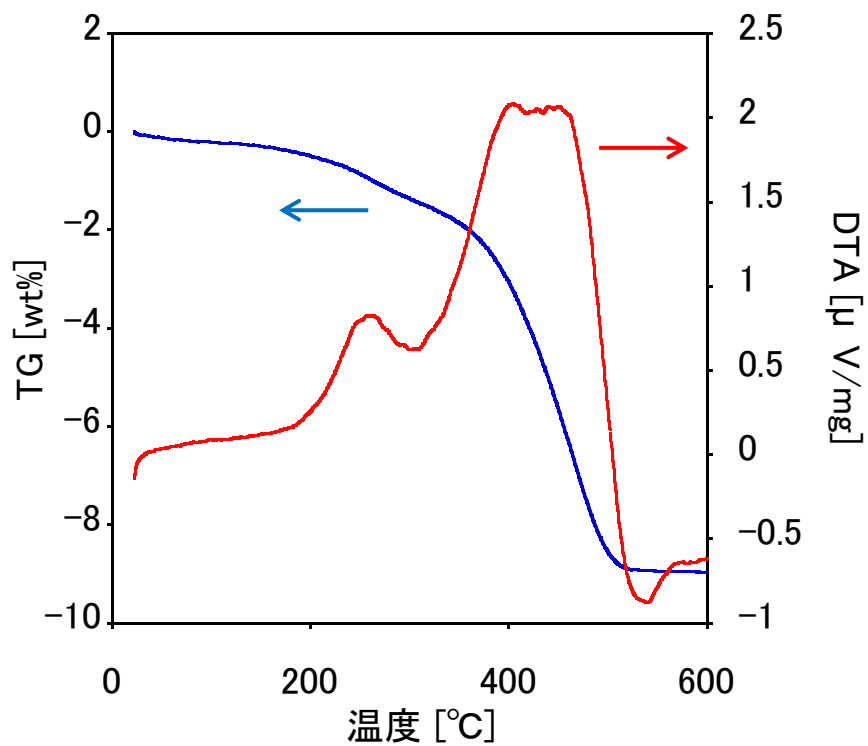


図 4.17 TG-DTA 分析結果  
(400°C、33 MPa、6 h)

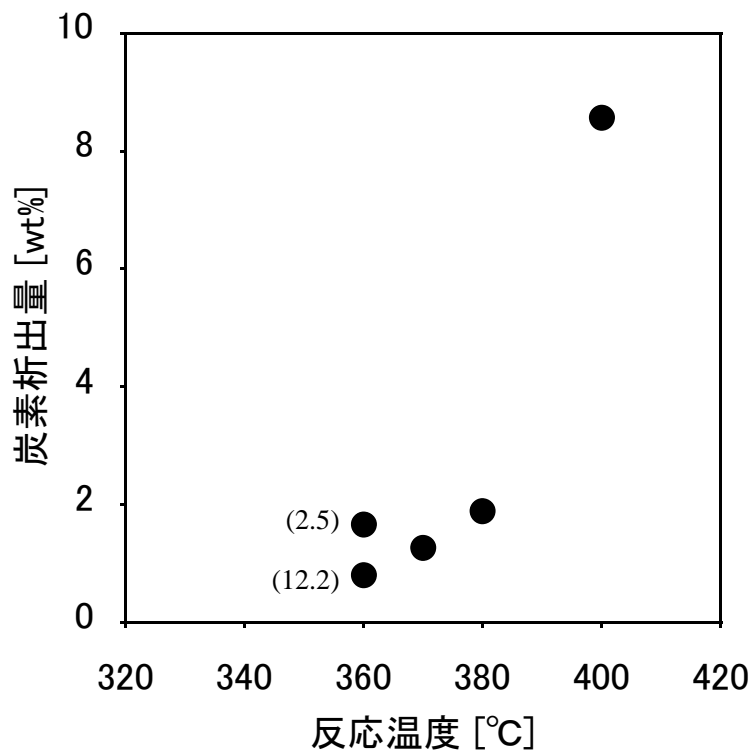


図 4.18 6 h 運転後における反応温度と炭素析出量の関係

カッコ内は 360°C における  $W/F$  [ $\times 10^3$  kg·s/m<sup>3</sup>]

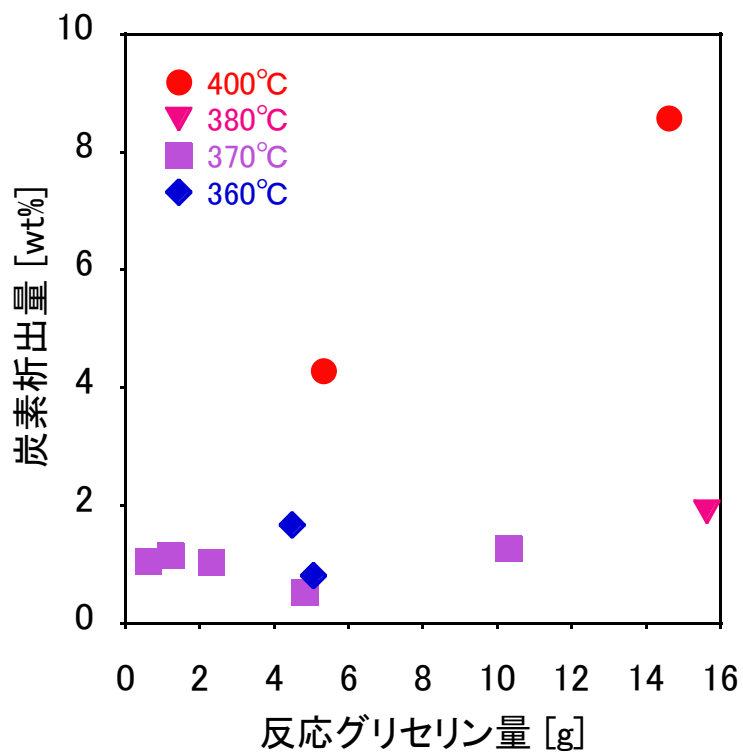


図 4.19 反応グリセリン量に対する炭素析出量

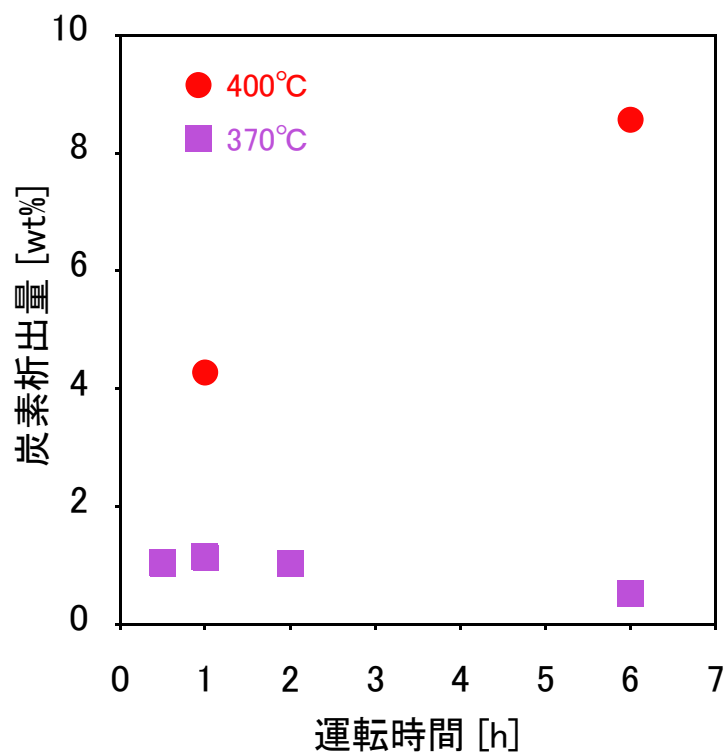


図 4.20 運転時間に対する炭素析出量

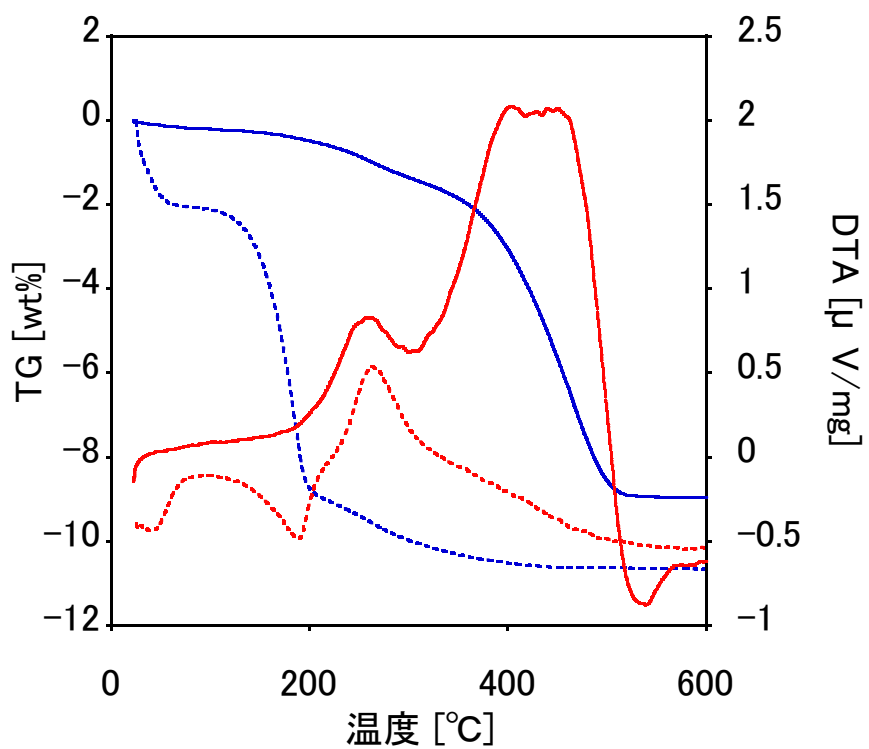


図 4.21 400°C使用後触媒の TG-DTA 分析結果

(破線：1 h、実線：6 h)



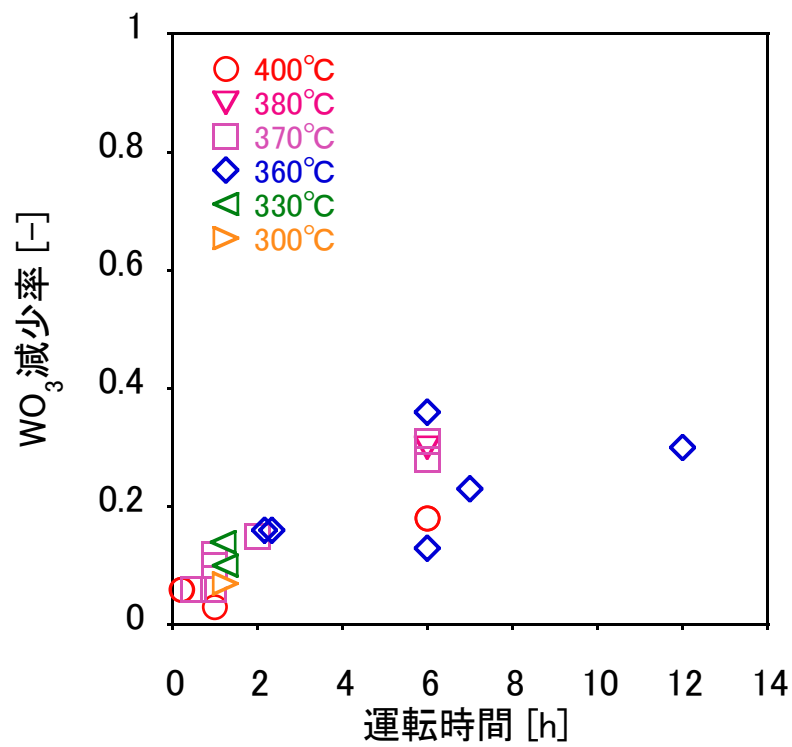


図 4.22 WO<sub>3</sub> 減少率の温度および  
時間依存性

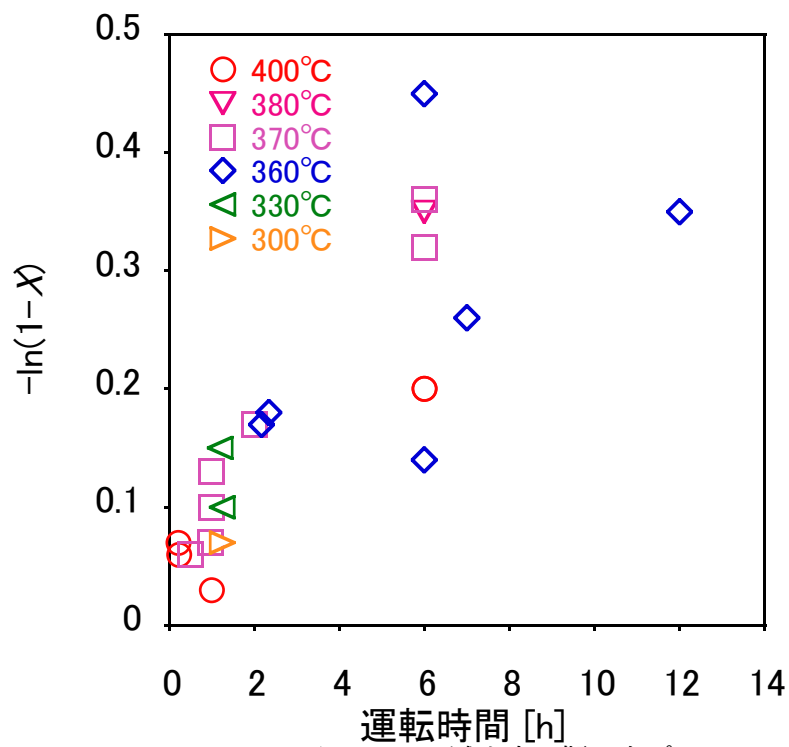


図 4.23 WO<sub>3</sub> 減少率の擬一次プロット

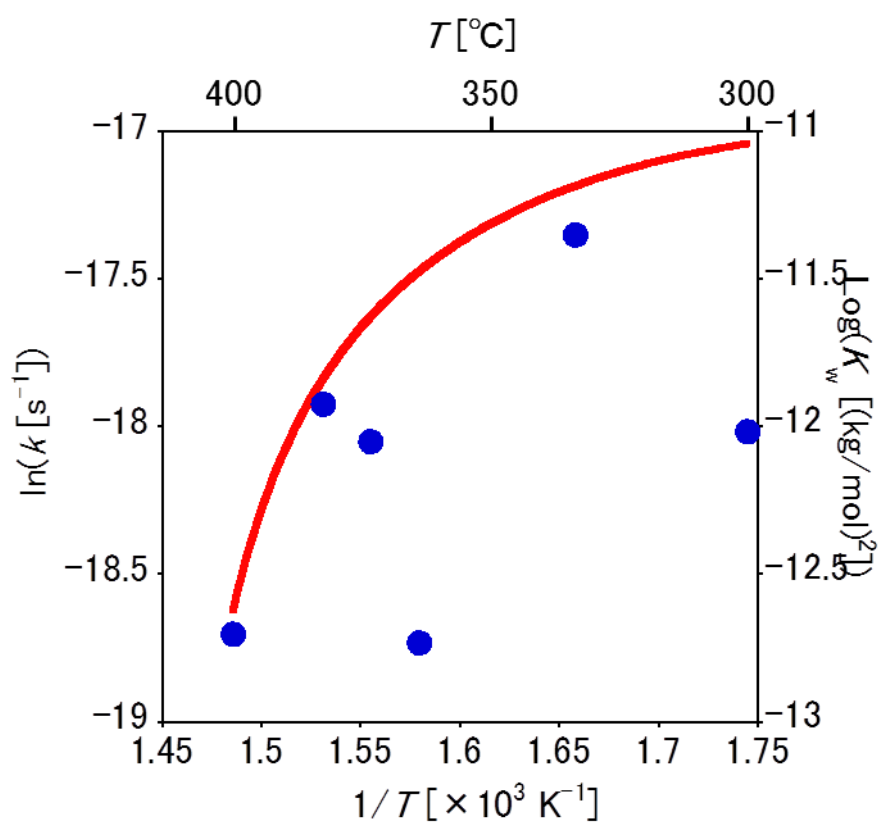


図 4.24 アレニウスプロットおよび  
水のイオン積

## 第5章 触媒再生の検討

反応に使用した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炭素によって被覆された活性点を再生し、触媒活性の回復が可能か検討した。

### 5.1 酸化条件の見積もり

反応条件は、炭素粒子の超臨界水酸化の文献<sup>[46]</sup>を参照して決定した。

気相中での炭素の酸化は、穏やかな温度条件では以下のように進行する。



温度を上昇させていくと、以下の反応が支配的になる<sup>[47]</sup>。



超臨界水酸化では、600℃以下の温度条件で行われる場合、(5.1)の反応が主反応であり、実際に400℃で活性炭を超臨界水酸化して生成した一酸化炭素と二酸化炭素の比  $\text{CO}/\text{CO}_2$  はおよそ 0.02 だと報告されている<sup>[48]</sup>。

触媒を球形と近似する。析出した炭素は触媒表面を均一に覆っていると考えられる。

以降、球形の炭素粒子について考え、球体の単位表面積あたりの炭素の反応速度を  $q$  [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ]で表す。

炭素の酸化反応は発熱反応であるため、触媒表面の温度は周囲の流体の温度と異なることが考えられ、実際に  $q > 5 \times 10^{-4}$  [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ]では50℃の温度上昇が確認されている<sup>[44]</sup>。しかし、多くの場合400℃以下の反応温度では、温度上昇は無視できる。

400℃において炭素の酸化反応は表面反応律速であり、粒子内表面あたりの反応速度  $q^*$  は実験的に得られた  $q$  に関連している。

$$q^* = q \times \frac{S_{\text{out}}}{S_{\text{in}} \times \eta} \quad (5.3)$$

ここで、 $S_{\text{out}}$  ( $=4\pi R^2$ )は粒子の外表面積であり、 $S_{\text{in}}$ はBET表面積測定によって見積もられる粒子内表面積である。反応速度が酸素濃度に一次であることに基づいて、単位内表面積あたりの表面反応速度の速度定数 $k_s^*$ は以下のように計算される。

$$k_s^* = \frac{q^*}{[\text{O}_2]M_C} \quad (5.4)$$

ここで、 $M_C$ は炭素の原子重量である。

式(5.3)中の $\eta$ は内表面での反応における有効係数である。既報より、300℃、飽和蒸気圧で活性炭の酸化反応を行った場合 0.8、600℃、30 MPa で合成グラファイトの酸化反応を行った場合 0.7 であった。

$$k_s^* = 1.7 \times \exp\left(\frac{-117 \text{ kJ}}{RT}\right) \quad (5.5)$$

$q$  の値を求め、TG 測定により求めた触媒表面に析出した炭素量を  $q$  で割ることで析出炭素を完全に酸化除去させるために必要な時間を見積もった。

具体的な見積もり手順は以下の通りである。

- ① 反応温度を決め、式(5.5)より $k_s^*$ を求める。今回は 400℃ (673 K)とした。すなわち、

$$k_s^* = 1.40 \times 10^{-9}$$

- ② 式(5.4)を変形した

$$q^* = k_s^*[\text{O}_2]M_C \quad (5.4)'$$

より、 $q^*$ を求める。今回はポンプでの送液時に過酸化水素が分解して送液が停止しないよう、過酸化水素水の濃度を 0.8wt%に設定した。すなわち、酸素濃度に換算すると、 $7.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。よって

$$q^* = 1.32 \times 10^{-9}$$

- ③ 式(5.3)を変形した

$$q = \frac{S_{in} \times \eta}{S_{out}} q^* \quad (5.3)'$$

より  $q$  を求める。なお、今回用いた触媒は 500～710  $\mu\text{m}$  にふるい分けされていることから、触媒を 605  $\mu\text{m}$  を直径とする球と仮定した。また、 $S_{in}$  は測定した BET 比表面積に触媒充填量を乗算して求めた全表面積を触媒充填個数で除算して、触媒 1 つの表面積として求めた。今回は、400℃で使用後の触媒の BET 比表面積の値をもっていないため、380℃、33 MPa、6 h 反応後の触媒の比表面積 38.7  $\text{m}^2/\text{g}$  を用いて計算した。反応器体積は  $1.18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  であり、触媒 1 つの体積は  $9.28 \times 10^{-10} \text{ m}^3$  であるから、

$$S_{in} = \frac{38.7 \times (\text{触媒充填量})}{1.18 \times 10^{-6} / 9.28 \times 10^{-10}} [\text{m}^2]$$

である。

$\eta$  の値に関しては、0.7 を用いた。

以上より、例えば次節では炭素析出量 8.6wt% の触媒 0.2034 g を充填するので、 $q=6.12$  [kg/m<sup>2</sup>s] であり、炭素の除去速度は、

$$(\text{触媒粒子数}) \times q S_{out} \text{ [kg/s]}$$

であるから、 $3.57 \times 10^{-8}$  kg/s である。一方触媒表面に存在する炭素は、

$$0.2034 \times 8.6/100 = 1.75 \times 10^{-5} \text{ [kg]}$$

であるから、炭素の超臨界水酸化に必要な時間は、

$$1.75 \times 10^{-5} / 3.57 \times 10^{-8} = 2407 \text{ [s]}$$

と見積もられる。

## 5.2 析出炭素の超臨界水酸化

再生の検討にはまず炭素析出量 8.6wt% の触媒 0.2034 g を反応管に充填し、以下の条件で過酸化水素を流通し、炭素の除去がなされるかを検討した。

### ・ 反応条件

反応温度：	400℃
反応圧力：	33 MPa
過酸化水素水濃度：	0.8wt%
過酸化水素水流速：	3 mL/min
水流速：	0.1 mL/min
反応管体積：	0.59 cm <sup>3</sup>
処理時間：	60 min

### 分析方法

#### ・ 流出液

TOC 計(TC, IC, TOC)

#### ・ 触媒

TG-DTA

過酸化水素水流通処理後の触媒の TG 測定より、250℃における発熱ピークで 0.16wt% の重量減少が観測された。400℃における発熱ピークを伴った重量減少は起きておらず、触媒

上の炭素を除去できているといえる。

流出液を 5 min ごとに 6 mL ずつ回収し、TC、HPLC にて分析した。過酸化水素水流通開始から 10 min までの流出液はうすい黄色を示した。TOC 測定の結果を表 5.1 に示す。10 min までの流出液では IC が飽和濃度に達しており、同時に TOC も観測された。15 min の流出液では TOC のみが微量観測された。このことから触媒上炭素は除去できていることが確認された。

見積もりよりも早く炭素が除去されていることについては、流出液中から TOC が検出されていることから、触媒表面の炭素は完全に酸化されずに低分子量の炭素質となって液中に流出したためではないかと考えている。

### 5.3 連続的再生処理実験

続いて、炭素析出量の多い条件で連続運転をした後グリセリンの送液を止め、過酸化水素を送液して析出した炭素を除去し、反応活性が回復するか検討した。

操作を列挙すると、以下のようになる。

- ①条件(i)でグリセリンを送液し、連続運転
- ②条件(ii)で過酸化水素水を送液し、炭素除去
- ③条件(i)でグリセリンを送液し、連続運転

#### 条件(i)

反応温度：	400℃
反応圧力：	33 MPa
グリセリン濃度：	0.05 mol/L
20wt%グリセリン水溶液流速：	0.27 mL/min
水流速：	5.2 mL/min
連続運転時間：	6 h

#### 条件(ii)

反応温度：	400℃
反応圧力：	33 MPa
過酸化水素水濃度：	0.8wt%
過酸化水素水流通量：	195 mL

①の連続運転時のグリセリン反応率および主生成物収率を図 5.1 に示す。触媒劣化の検討の章での結果と同様に直線的に劣化が起きていることがわかる。

②の過酸化水素水流通時の流出液の TC 分析の結果を表 5.2 に示す。なお、今回過酸化水素水流通時にポンプの送液が片側のプランジャでしかなく、送液停止、系内の圧力を下げてプランジャへ過酸化水素水を充填、再昇圧し、運転再開という手順を踏んだ。プランジャへの過酸化水素の充填に手間取った結果、運転再開時には約 80 mL の過酸化水素水が流通され、53 min が経過しており、表 5.2 に示す時間は、その状態からの時間である。5、10、15 min 時点での流出液は黄色がかっており、20 min 以降の流出液は透明であった。過酸化水素水の流通量や流出液の様子から、触媒上の炭素は除去されたと判断し、過酸化水素水の送液を停止した。TC 分析結果において TC が 0 ppm となっておらず、完全には炭素の除去がされてはいないと考えられるが、確認実験の結果と同等の TC 濃度であるため、十分触媒上の炭素は除去されていると考えられる。

③の過酸化水素水流通処理後の連続運転時のグリセリン反応率および主生成物収率を図 5.2 に示す。また、操作①～③を連続と見た連続運転時間を横軸とし、未使用触媒での連続運転と過酸化水素水流通処理後触媒を用いた連続運転におけるグリセリン反応率および主生成物収率を同一のグラフに載せたものを図 5.3 に示す。過酸化水素水の流通処理すなわち析出炭素の除去によっても触媒の反応活性は回復しなかった。

また、運転時間 9 h から反応活性が変化していないように見受けられる。反応活性の変化は  $\text{WO}_3$  の残存量によって影響を受けることがわかったため、反応活性が変化しないということは、 $\text{WO}_3$  残存量が減少しないということである。

表 5.1 過酸化水素水流通処理中流出液 TC 分析結果

Time [min]	TC [ppm]	IC [ppm]	TOC [ppm]
5	123.4	88.35	35.05
10	125.5	81.86	43.64
15	10.59	0	10.59

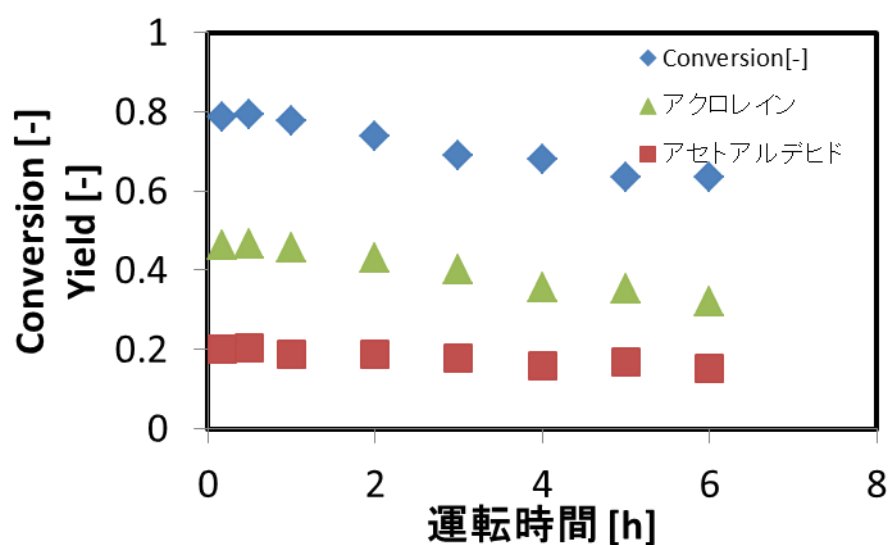


図 5.1 未使用触媒を用いた連続運転時のグリセリン反応率および主生成物収率

表 5.2 過酸化水素水流通処理中の流出液 TC 分析結果

Time [min]	TC [ppm]	IC [ppm]	TOC [ppm]
5	345.7	175.6	170.1
10	108.1	48.52	59.58
15	29.18	6.714	22.46
20	19.58	0	19.58
25	11.64	0	11.64
30	14.87	0	14.87
35	15.3	0	15.3



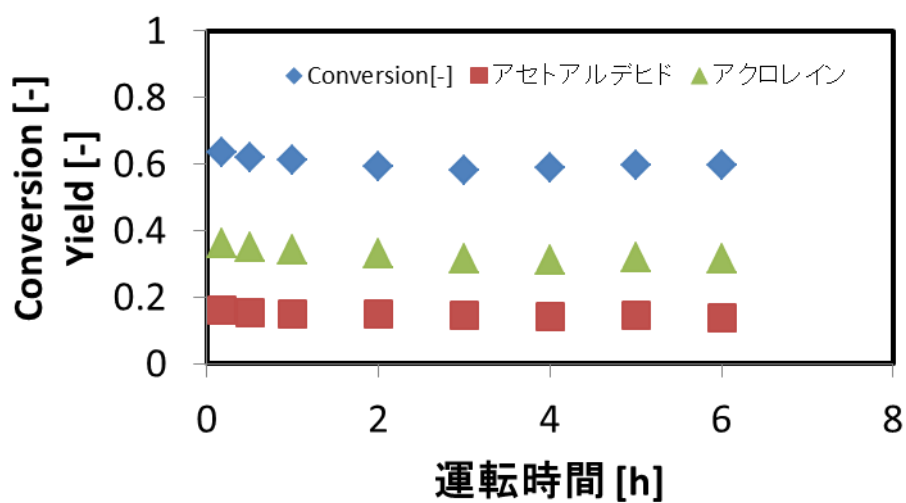


図 5.2 過酸化水素流通処理後触媒を用いた連続運転時のグリセリン反応率および主生成物収率

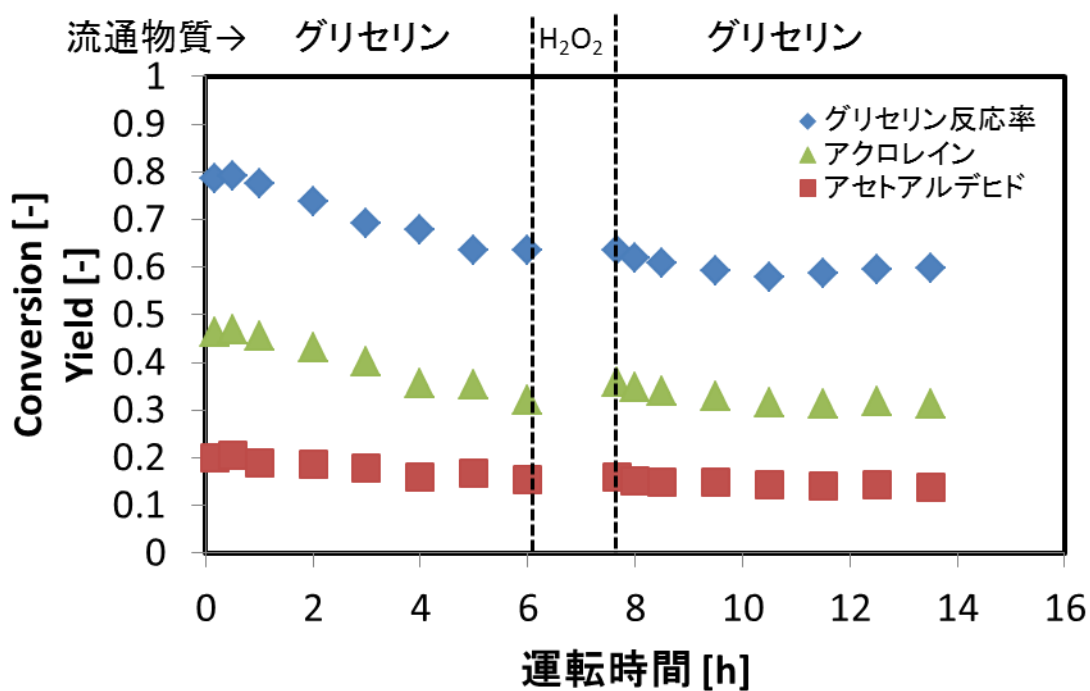


図 5.3 過酸化水素水流通処理前後のグリセリン反応率および主生成物収率

## 第 6 章 結言

本研究では  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  を触媒としてグリセリンの脱水反応を行い、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。

- ・  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  触媒は  $360^\circ\text{C}$ 、 $33\text{ MPa}$  の高温高压水流通下に  $12\text{ h}$  おかれても、細孔構造に変化が起こらなかった。

- ・ 活性成分である  $\text{WO}_3$  の減少が確認され、反応活性の低下への寄与が最も大きいのではないかと考えられた。

- ・ 触媒再生実験の終盤で反応活性の低下が止まったように見えたことから、 $\text{WO}_3$  の減少はある時点で止まる可能性が示唆された。

- ・  $6\text{ h}$  までの運転時間では、 $380^\circ\text{C}$  以下の温度、 $33\text{ MPa}$  の圧力条件では触媒上への炭素析出に運転時間依存性は見られず、高温高压水の高い溶解性、拡散性によって炭素前駆体が触媒表面から除去されている可能性が示唆された。一方  $400^\circ\text{C}$  では重合反応速度が炭素前駆体の除去速度より速く、炭素質が触媒表面に蓄積し、かつ重合度が高くなっている可能性が示唆された。

- ・  $360^\circ\text{C}$  から  $400^\circ\text{C}$ 、 $33\text{ MPa}$  の反応条件において、触媒表面への炭素の析出は、触媒の反応活性に影響を与えない可能性が示された。

- ・ グリセリン脱水反応ののち、グリセリンから過酸化水素水に送液基質を切り替えるという簡単な操作で、触媒表面に析出した炭素を超臨界水酸化除去できる可能性が示された。本研究で検討した条件では反応活性の回復は見られなかったが、他の触媒反応系における応用の可能性が示された。

- ・ 高濃度の反応基質を用いた場合、反応管が閉塞するほどの速さで炭素が析出することがわかった。

最後に今後の展望を述べて本修士論文をしめくりたい。本修士論文で得られた知見により、高温高圧水中における固体触媒の利用可能性を示すことができたと考える。しかしながら 4.2.4 項で行った活性成分の減少速度など、さらなる試行を重ねることで、定量的に触媒表面の活性種へ水が与える影響が議論できそうな部分に関してはあと一歩及ばなかった。水が固体表面の活性種とどのように相互作用し、その強さが何によって支配されているのか、解明することができれば、高温高圧水中での固体触媒反応に用いる触媒選定に有益な情報となりうると考えられる。加えて、5.3 節や結言で述べた、運転時間が長くなったときに触媒活性が変化しなくなる、私の研究の成果から解釈すれば活性成分が減少しなくなる、という挙動について、触媒担体と活性成分の間の結合はどうなっているのか、また、その結合が切れるのは何故なのか、解明できれば非常に有益だと思われる。また、個人的な興味も強く持っている。

## 参考文献

- [1] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 丸善, 東京, 2008.
- [2] R.L.Smith, H<sub>2</sub>O properties ver. 5.1 (Microsoft Excel file)  
(産業総合研究所 web page 内に同機能を持つプログラムが掲載されている)  
URL:<http://riodb.ibase.aist.go.jp/SCF/sdb/scfdb/member/database/bus/PhysicalProperties/H2OPhysicalProperties.html> (2013/02/01 現在).
- [3] R. Span and W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1509 (1996).
- [4] M. Uematsu and E. U. Frank, Static dielectric constant of water and steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1291 (1980).
- [5] A.V. Bandura and S.N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 15. (2006).
- [6] T. Sato *et al.*, Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water, *Chem. Commun.*, 1566 (2001).
- [7] K. Chandler *et al.*, Alkylation Reactions in Near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5175 (1997).
- [8] T. Sato *et al.*, Ortho-Selective Alkylation of Phenol with 2-Propanol without Catalyst in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3064 (2002).
- [9] T. Sato *et al.*, Regioselectivity of phenol alkylation in supercritical water, *Green Chemistry*, **4**, 449 (2002).
- [10] T. Sato *et al.*, Alkylation of Phenol with Carbonyl Compounds in Supercritical Water. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **36**, 339 (2003).
- [11] S. A. Nolen *et al.*, The catalytic opportunities of near-critical water: a benign medium for conventionally acid and base catalyzed condensations for organic synthesis. *Green Chem.* **5**, 663 (2003).
- [12] C. M. Comisar and P. E. Savage Kinetics of crossed aldol condensations in high-temperature water. *Green Chem.* **6**, 227 (2004).
- [13] L.U. Gron *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8555 (2001).

- [14] M. B. Korzenski and J. W. Kolis, Diels-Alder reactions using supercritical water as an aqueous solvent medium. *Tetrahedron Letters* **38**, 5611 (1997).
- [15] S. E. Hunter and P. E. Savage, Acid-Catalyzed Reactions in Carbon Dioxide-Enriched High-Temperature Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 290 (2003).
- [16] N. Akiya and P. E. Savage, Kinetics and Mechanism of Cyclohexanol Dehydration in high temperature water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1822 (2001).
- [17] M. J. Antal *et al.*, Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Dehydration of 1- and 2-Propanol in Hot Compressed Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3820 (1998).
- [18] X. Xu *et al.*, Mechanism and Temperature-Dependent Kinetics of the Dehydration of tert-Butyl Alcohol in Hot Compressed Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 23 (1997).
- [19] S. E. Hunter *et al.*, Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water, *J. Org. Chem.*, **71**, 6229 (2006).
- [20] K. Yokota and K. Fujimoto, Supercritical-phase Fischer-Tropsch synthesis reaction. 2. The effective diffusion of reactant and products in the supercritical-phase reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 95 (1991).
- [21] B. Subramaniam and B. Sarah, *AIChE J.*, **38**, 1027 (1992).
- [22] K. Tomita and Y. Oshima, Enhancement of the Catalytic Activity by an Ion Product of Suband Supercritical Water in the Catalytic Hydration of Propylene with Metal Oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2345 (2004).
- [23] K. Tomita *et al.*, Catalytic Hydration of Propylene with  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3341 (2002).
- [24] S. M. Mahajani *et al.*, Direct hydration of propylene in liquid phase and under supercritical conditions in the presence of solid acid catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 4877 (2002).
- [25] M. Watanabe *et al.*, Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water, *Applied Catalysis A*, **219**, 149 (2001).
- [26] 寺川史一, 亜臨界・超臨界水中の固体触媒を用いた酸・塩基触媒反応の反応工学的解析, 東京大学修士論文 (2005).
- [27] 秋月信, 高温高压水中における固体酸触媒反応の反応工学的解析, 東京大学修士論文 (2009).
- [28] M. Watanabe *et al.*, Conversions of some small organic compounds with metal oxides in supercritical water at 673 K, *Green Chemistry*, **5**, 539 (2003).

- [29] M. Watanabe *et al.*, Acidity and basicity of metal oxide catalysts for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K, *Applied Catalysis A*, **245**, 333 (2003).
- [30] J. Yu and P. E. Savage, Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation in supercritical water. *Applied Catalysis B: Environmental* **31**, 123 (2001).
- [31] K. Tomita and Y. Oshima, Stability of Manganese Oxide in Catalytic Supercritical Water Oxidation of Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 7740 (2004).
- [32] Z. Y. Ding *et al.*, Catalytic Oxidation in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3257 (1996).
- [33] W. Suprun *et al.*, *J. of Mol. Catal. A*, **309**, 71 (2009).
- [34] A. Ulgen, & W. F. Hoelderich, Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* **400**, 34 (2011).
- [35] H. Song *et al.*, Efficient degradation of organic pollutant with WO<sub>x</sub> modified nano TiO<sub>2</sub> under visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181**, 421 (2006).
- [36] J. A. León-Ramos *et al.*, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of tungsten-doped hydrothermal TiO<sub>2</sub>. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **57**, 43 (2010).
- [37] H. Yang *et al.* Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites. *Materials Letters* **57**, 674 (2002).
- [38] G. Ramis *et al.*, *J. Mol. Catal.*, **61**, 319 (1990).
- [39] M. F. Daniel *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **67**, 235 (1987).
- [40] H. Frank *et al.*, *J. Phys. Chem.* **95**, 6973 (1991).
- [41] M. Watanabe *et al.* *Bioresource Technology*, **98**, 1285 (2007).
- [42] A. Corma, *et al.*, *J. Catalysis*, **257**, 163 (2008).
- [43] 松本, 表面, **15**, 226 (1977).
- [44] L. E. Depero Influence of vanadium and tungsten substitution on the stability of anatase. *J. Solid State Chem.* **104**, 470 (1993).
- [45] M. Akizuki and Y. Oshima, Kinetics of Glycerol Dehydration with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 12253 (2012).
- [46] K. Seiichiro, *J. of Supercrit. Fluids*, **47**, 400 (2009).
- [47] M. H. Back, *Can. J. Chem.* **75**, 249 (1997).
- [48] K. Seiichiro, *et al.*, *Combust. Sci. Technol.*, **178**, 487 (2006).

## 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 大島研究室において、2011 年 4 月から 2013 年 2 月までの 2 年間に行った研究成果をまとめたものです。本修士論文研究の遂行に当たっては、数多く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。

指導教員の大島義人先生には、ゼミ・ディスカッションにおいて飲み込みの悪い私にも根気強く優しく指導してくださいました。心より深く感謝いたします。

環境システム学専攻の諸先生方にも大変お世話になりました。副査の戸野倉賢一先生には、面談を通して意識できていなかった検討事項に気付かせていただきました。大友順一郎先生には、ゼミを通じて、的確なご指摘をいただきました。環境安全センターの布浦鉄兵先生には、EDX をお借りするにあたり、いつも快諾してくださりましたことに大変感謝いたします。産業総合研究所エネルギー技術研究部門主任研究員の幡野博之先生には、突然のお願いにも関わらず、BET 比表面積計の借用を快諾していただいた上に、使用法をご指導していただきました。大変感謝いたします。物性研究所の山浦淳一先生、浜根大輔先生には分析機器の使用法を懇切丁寧に教えていただきました。大変感謝いたします。

大島・大友研究室の諸先輩方・スタッフの方々にも大変お世話になりました。林瑠美子先生には、ゼミでのディスカッションを通して研究への理解を深めさせていただきました。秘書の鎌田美奈さん、長尾玲圭さんには研究室生活のあらゆる面においてサポートしていただきました。心より感謝いたします。スタッフの主原さんには普段の研究生活に気をかけていただき、ありがとうございます。博士課程の秋月信さんには、実験や分析のしかたをはじめ、日々の研究の相談にのっていただき、大変お世話になりました。秋月さんなくしてはこの研究はできませんでした。ありがとうございます。藤井達也さんには、研究への取り組み方から日ごろの生活まで、楽しく研究室生活を過ごさせていただきました。

大島・大友研究室の同輩・後輩にもお世話になりました。特に教養から同じクラス、学科、研究室と過ごしてきた川村君には、いつも私の一歩先を行っていて、学ばされることばかりでした。後輩の横哲くんには TEM 撮影をお願いしました。ありがとうございます。

最後になりますが、ここまであたたかく育ててくれた両親に、感謝の意を表します。

2013 年 2 月 1 日 (最終版 提出 3 月 8 日)

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

佐野恵二