

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18262

研究課題名（和文）固体酸触媒を利用した高温高压水中の脱水反応の新規制御手法の開発

研究課題名（英文）Development of new controlling method for dehydration reaction in hot compressed water using solid acid catalysts

研究代表者

秋月 信（AKIZUKI, Makoto）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：30707188

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、温度と圧力に応じて特徴的な溶媒物性を示す高温高压水が、固体酸触媒反応の活性と触媒寿命に与える影響を、実験的手法及び速度論的解析によって定量的に評価した。本研究で明らかにした高温高压水の溶媒効果を、固体酸触媒反応制御の新たな操作軸として利用することで、脱水反応をはじめとした酸触媒反応における生成物収率の向上や触媒の長寿命化が可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：Hot compressed water shows characteristic solvent properties depending on temperature and pressure. In this research, effects of hot compressed water on reactivity and stability of solid acid catalysts were quantitatively elucidated by experimental methods and kinetic analyses. By using our findings in order to control the solid acid catalysis, it is expected to improve products yield and catalysts life for dehydration reactions and other acid catalyzed reactions.

研究分野：反応工学

キーワード：亜臨界水 超臨界水 固体酸触媒 溶媒効果 選択性制御 触媒安定性

1. 研究開始当初の背景

近年、化石資源に代わってバイオマスから化学品・燃料を製造するバイオリファイナリーが注目され、要素技術の開発が盛んに進められている。バイオマスを目的の物質に選択的に変換するためには、数多くの反応を制御する必要があるが、中でも脱水反応を中心とした酸触媒反応は、糖やアルコールを低酸素含有率の化学品に変換する重要な役割を持つ。ここでバイオマスの化学変換では、原料が高含水率であることや水が安価・無害であることから、水を反応溶媒とし、加圧下で加熱した液相や超臨界相として用いる。そのため、高温高压水中の脱水反応等の酸触媒反応を制御することが求められている。

固体酸触媒の利用は、高温高压水中の脱水反応を制御する手法の一つであり、触媒の再利用が容易な低環境負荷の反応制御手法として期待されている。一般的な触媒工学の考え方では、水は固体触媒表面の酸点を被毒し、反応を阻害する溶媒として扱われるが、近年、反応圧力が増加することで、高温高压水中の固体酸触媒反応の速度が増加する例や、水の密度に応じて反応の選択性が変化する例が報告されている^[1,2]。これらは、温度と圧力により物性が大きく変化するという水の特徴が、固体触媒表面の状態に影響を与えるためと考えられ、特に酸の種類は反応の選択性に影響するため、水の物性を介した選択性制御にも期待が持たれる。

また高温高压水は上述の活性や選択性に加え、触媒の寿命にも影響を与えと考えられる。固体酸触媒の代表的な劣化要因として、触媒表面上への炭素成分の析出が挙げられ、溶媒の存在は重合成分を溶解・除去して触媒劣化を抑制し、特に高密度・高拡散性の高温高压水はその効果が大きいと期待される一方、触媒の溶解や構造変化といった触媒劣化の原因となることも考えられる。そのため、触媒の寿命に関する各々の現象に、高温高压水が与える影響を定量的に評価することで、高温高压水の物性変化を触媒の長寿命化に積極的に利用することにも期待が持たれる。

2. 研究の目的

本研究では、高温高压水の存在とその特徴的な物性変化が固体触媒の酸性質と寿命に与える影響をそれぞれ定量的に評価し、反応における溶媒の効果を解明することで、溶媒効果を積極的に利用した固体酸触媒反応の高度な制御プロセスの構築につながる、基礎的知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、高温高压水が触媒の酸性質と寿命に与える影響を、それぞれ以下の検討によって検討した。

(1) 高温高压水が触媒の酸性質に与える影響

酸の種類によって選択性が異なる反応を

モデル反応とし、温度と圧力の制御によって水の密度とイオン積を系統的に変化させた条件で実験を行い、反応速度と選択性から、酸の種類と量を評価した。触媒として、物質固有の酸性質が異なる金属酸化物触媒を選択して用い、触媒物性による高温高压水の影響の相違について検討を行った。またモデル反応以外の検討手法として、塩基性物質の酸点への吸着・脱離挙動を利用した酸性質の評価を検討した。

(2) 高温高压水が触媒の寿命に与える影響

反応中に触媒への炭素析出が起こりやすいグリセリンの脱水反応をモデルとし、時間の経過に伴う反応活性と触媒の状態変化を観察し、活性変化の要因を解明した。異なる水物性下での結果を比較することで、高温高压水の各物性と活性変化の要因との関係を定量的に評価した。

4. 研究成果

(1) 高温高压水が触媒の酸性質に与える影響

2-オクタノールの脱水反応をモデルとした、二酸化チタン触媒上の反応機構への影響解明

高温高压水中で用いられる典型的な固体酸触媒として二酸化チタンを対象とし、2-オクタノール脱水反応の温度依存性について検討した。反応圧力を 25 MPa 一定とした検討から、反応速度が臨界点近傍で大きく変化し、また生成物である 2-オクテンのシス体/トランス体の比も大きく変化することが明らかになり、この傾向は著者らが既往の研究で明らかにしている 1-オクテン異性化・水和反応の傾向と同様であった。速度論的解析の結果、反応は触媒表面に 2-オクタノールが吸着し、生成するオクテンと水の吸着サイトが必要となるラングミュア・ヒンシェルウッド機構で進行することが示された。また、反応機構は温度に伴う水の密度変化によって変化し、高温（低密度）では触媒表面のルイス酸点で反応が進行する機構（A）、低温（高密度）では水の解離によって生じるブレンステッド酸点で反応が振興する機構（B）の寄与が大きくなることが示唆された。

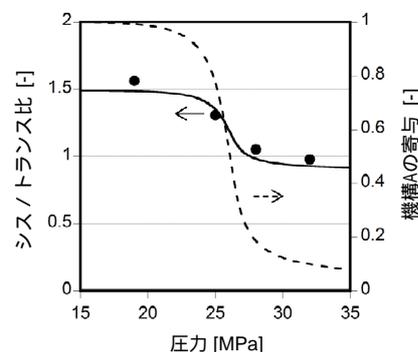


図1 390 °C の実験結果とモデルの比較
： 実験値、線： モデルによる推算値

上記モデルの検証を行うため、390 °C 一定で圧力を変化させた実験を行った結果、モデルに基づく機構 A、B の寄与度の変化から計算されるシス体 / トランス体の生成比と実験結果が一致することが示された。(図1) 本成果は、二酸化チタン触媒による固体酸触媒反応に対する高温高压水の影響を定量的にモデル化した点で、反応制御において重要な知見と考えられる。

グリセリンの脱水反応をモデルとした、触媒種に基づく影響の相違の解明

グリセリンの脱水反応をモデルとし、二酸化チタン、五酸化二ニオブ、また二酸化チタンに担持した酸化タングステンおよび酸化ニオブの4種の触媒種について、高温高压水が与える影響の比較を行った。

400 °C 一定で反応圧力を変化させた実験におけるグリセリン脱水反応の選択性を図2に示す。二酸化チタン触媒系では圧力増加に伴う水密度の増加によって生成物選択性が変化し、これは述べた酸性質の変化に伴う反応機構の変化によるものと考えられる。一方、その他の触媒系では生成物選択性は変化せず、水密度に依らずブレンステッド酸性を示すと考えられる。

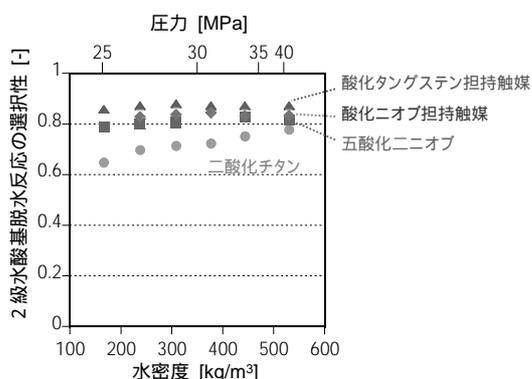


図2 脱水反応選択性の水密度依存性

続いて反応速度の水密度依存性について速度論的に検討した結果、酸化タングステン担持触媒系、酸化ニオブ担持触媒系については、二級及び末端水酸基の脱水反応いずれについても、見かけの水密度依存性がラングミュア - ヒンシェルウッド機構から予想される-2次に近い値となった。また酸化チタン触媒系については、二級水酸基脱水反応の見かけの水密度依存性が-1.2(±0.1)次と、水密度増加による反応阻害効果が抑制されていることが明らかになり、これは水密度の増加によってルイス酸点での反応は抑制される一方、水の解離でブレンステッド酸量が増加し、反応を促進する効果が現れたためと考えられる。一方、五酸化二ニオブ触媒については、いずれの脱水反応についても見かけの水密度依存性が-1次程度となり、低水密度では水分子が分子吸着して有効に働かない酸点が存在し、高水密度では水が解離して新たな酸

点として働くようになる可能性が示唆された。本成果は、水物性変化が酸性質に与える影響と触媒固有の酸性質の組み合わせで、触媒反応の速度と選択性が整理できることを実験的に示した結果であり、高温高压水中の触媒の酸性質をモデル化する上で重要な知見である。

ピネンの異性化反応をモデルとした、高温高压水中と気相中における反応選択性の差異の解明

高温高压水が溶媒として存在することが触媒反応に与える影響をより明確に検討するため、触媒のブレンステッド酸性とルイス酸性が生成物選択性に影響を与えることが知られたピネンの反応をモデルとし、高温高压水中と気相(ヘリウム中、水蒸気中)の反応について比較を行った。二酸化チタン及び二酸化チタンに担持した酸化タングステン触媒を用い、250 °C、7 MPaで反応を行った結果、主要な生成物は単環式のモノテルペン類であった。(表1)一方、同じ触媒を利用し、ヘリウム中(250 °C、常圧)と水蒸気中(250 °C、1 MPa)の反応を行ったところ、高温高压水中と異なり多環式のモノテルペン類が多く生成することが示された。これは、250 °Cの高温高压水中ではイオン積が大きいことで、気相中とは異なってブレンステッド酸点の寄与が支配的になるためと考えられる。本成果は、高温高压水溶媒の存在が触媒の酸性質に与える影響を明確に示した点で重要な知見である。

表1 各モノテルペン類の選択性

	高温高压水			ヘリウム	水蒸気
	単環式 [-]	非環式 [-]	多環式 [-]	多環式 [-]	多環式 [-]
無触媒	0.726	0.226	0.008	-	-
二酸化チタン	0.844	0.130	0.026	0.41	0.40
酸化タングステン担持触媒	0.940	0.011	0.049	0.42	0.29

反応器表面の触媒効果に対する高温高压水の影響評価

高温高压水中の反応に汎用的に用いられるステンレス製の反応器表面が触媒効果を示すことが予備の実験から明らかになったため、その速度論的評価を行った。

固体酸触媒を用いた反応では反応器表面における反応の寄与は十分小さいことが明らかになった。一方、ベンズアミドの加水分解をモデルとした検討から、無触媒の実験においてはその寄与が大きく、また反応速度は圧力の増加とともに増加した。(図3) XPSによる反応器表面の測定結果、また金属酸化物触媒を用いた実験結果から、ステンレス管表面の二酸化三鉄が特に触媒効果を示している可能性が示唆された。本成果は、ステンレ

ス管の表面が酸・塩基反応においても触媒効果を示し、また水物性の変化で反応速度が大きく変化すること、さらにその要因となる金属酸化物種を明らかにした点で重要である。

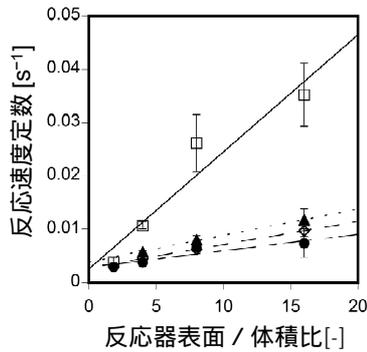


図3 反応速度の表面 / 体積比依存性
 □: 25 MPa, ○: 35 MPa, ◇: 45 MPa, △: 65 MPa, 線: 表面 / 体積比依存性の相関

塩基性物質の酸点への吸着・脱離挙動を利用した酸性質の評価

固体触媒反応は触媒表面への吸着と表面反応、脱離の過程を含む。そこでモデル反応を用いた検討の結果をより詳細に検討するため、塩基物質の固体触媒表面への吸着挙動の評価を試みた。高温高压水中での吸着量を測定可能な、高压ポンプ、加熱部、冷却部、背圧弁、紫外可視吸光度計からなる循環型の測定装置を新規に開発し、ピリジンを吸着物質とした実験を行った。図4に、250℃におけるピリジンの二酸化チタン担持酸化ニオブ触媒への吸着等温線を示す。本装置を用いることで塩基物質の吸着挙動を評価できることが示された。吸着等温線は下に凸の挙動を示し、触媒表面より高温高压水との親和性の方が大きいことを示唆している。また吸着量は25 MPaの時に40、60 MPaと比較して大きく、250℃において圧力変化が吸着挙動に影響する可能性を示しており、今後再現性の確認を含めた検討を進めることで、高温高压水中の吸着挙動の検討を介した、酸触媒反応機構の理解が可能になると期待される。

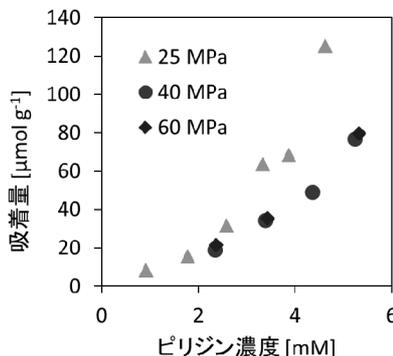


図4 酸化ニオブ担持触媒への吸着挙動

(2) 高温高压水が触媒の寿命に与える影響

グリセリンの脱水反応をモデルとし、条件を一定として長時間の反応を行い、触媒寿命に関する検討を行った。

二酸化チタン担持の酸化タングステン及び酸化ニオブ触媒について400℃で検討を行ったところ、運転時間に伴う反応活性の現象が確認され、酸化タングステン触媒系の方が活性がより大きく減少した。

図5にはタングステン溶出率の時間変化を積算値で示した。反応圧力に依らず、余熱時間にタングステンが多く溶出し、これは余熱中にイオン積と密度の大きい亜臨界状態となることで、溶出が促進されるためと考えられる。また25 MPaでは400℃で反応中には溶出がほとんど進行しない一方、33 MPaでは経時的に進行し、これについても33 MPaの方が水のイオン積と密度が大きいためと考えられる。このタングステンの溶出が、33 MPaにおける活性減少に寄与していると考えられる。一方、酸化ニオブ担持触媒については、圧力に依らずニオブは溶出せず、酸化ニオブは高温高压水中で安定性が高いことが確認された。

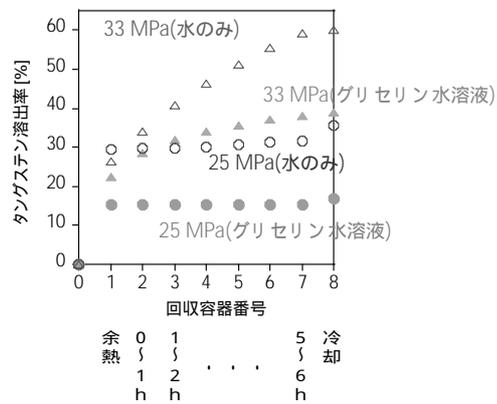


図5 タングステン溶出挙動

図6には、運転時間と炭素析出との関係を示す。まず圧力による違いについて注目すると、触媒種に依らず、33 MPaの方が25 MPaより炭素析出割合が小さいことが分かった。炭素析出には生成物であるアクロレインの重合が影響していると考えられるが、高压では拡散係数の減少によりアクロレインの輸送も抑制される一方で、水密度増加による吸着阻害効果で重合反応がより大きく抑制されることで、相対的に高压の方がアクロレインの輸送に有利になった可能性が考えられる。

一方、触媒種による違いについて注目すると、酸化ニオブ担持触媒の方が酸化タングステン担持触媒より炭素析出割合が小さいことが分かる。流出液の観測結果から、酸化ニオブ担持触媒系では黄色の固体が多く溶出しており、酸化ニオブの方が酸化タングステンより酸強度が小さいために重合物質が溶出出来ることで、酸化ニオブ担持触媒系では

炭素析出割合が小さくなったと考えられる。

これらの成果は、水の物性変化が触媒自身、また炭素析出挙動に与える影響を実験的に明らかにしたものであり、高温高压水の物性変化を考慮した触媒の長寿命化において重要な知見と考えられる。

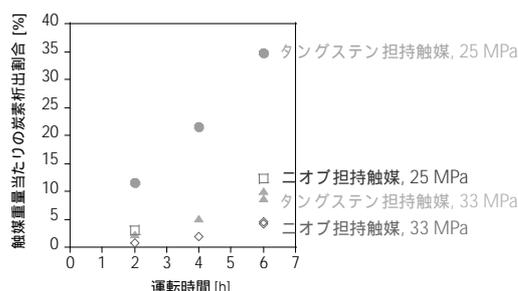


図 6 運転時間と炭素析出割合の関係

以上(1)(2)の検討より、高温高压水の存在とその特徴的な物性変化が各固体酸触媒の酸性質と触媒寿命に与える影響に関して、定量的な知見を得ることが出来た。これらの知見を基に、高温高压水の溶媒効果を固体酸触媒反応制御の新たな操作軸として利用することで、脱水反応をはじめとした酸触媒反応における生成物収率の向上や触媒の長寿命化が可能になると期待される。

<引用文献>

M. Akizuki et al., Kinetics of solid acid catalyzed 1-octene reactions with TiO_2 in sub- and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 56, 2011, 14-20.

P.-Q. Yuan et al., Hydration of cyclohexene in sub-critical water over $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ catalysts, *Catalysis Communications*, 12, 2011, 753-756.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Isomerization of α -Pinene to Monocyclic Monoterpenes in Hot Compressed Water Using TiO_2 and WO_x/TiO_2 Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry and Research*, 査読有, in press.
DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01172

Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Effect of water properties on selectivity for 1-octene and 2-octanol reaction systems in sub- and supercritical water using a TiO_2 catalyst, *The Journal of Supercritical Fluids*, 査読有, 123, 2017, 76-81.
DOI: 10.1016/j.supflu.2016.11.018

Makoto Akizuki, Nanae Fujioka, Yoshito Oshima, Catalytic Effect of the SUS316 Reactor Surface on the Hydrolysis of Benzamide in Sub- and Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry and Research*, 査読有, 55, 2016, 10243-10250.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02640

Makoto Akizuki, Keiji Sano, Yoshito Oshima, Effect of supercritical water on the stability of WO_x/TiO_2 and $\text{NbO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts during glycerol dehydration, *The Journal of Supercritical Fluids*, 査読有, 113, 2016, 158-165.

DOI: 10.1016/j.supflu.2016.03.027

[学会発表](計9件)

Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Roles of water on solid acid catalyzed organic reactions in sub- and supercritical water, 16th European Meeting on Supercritical Fluids, Lisbon, Portugal, 2017年4月27日.

秋月 信, 大島 義人, 固体酸触媒を用いた高温高压水中の α -ピネン異性化反応の速度論, 化学工学会第82年会, 芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都江東区), 2017年3月7日.

秋月 信, 大島 義人, 酸化チタンおよび酸化ニオブの酸触媒能に対する高温高压水溶媒の影響, 第118回触媒討論会, 岩手大学上田キャンパス(岩手県盛岡市), 2016年9月22日.

秋月 信, 亜臨界・超臨界水の特徴を利用した有機合成反応の制御, 化学工学会第48回秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市), 2016年9月7日.

井上 拓紀, 秋月 信, 大島 義人, 高温高压水中で固体触媒が示す酸性質の評価手法の提案, 第48回秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市), 2016年9月7日.

秋月 信, 大島 義人, 超臨界水中の固体酸触媒の安定性に対する水の効果, 化学工学会第81年会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 2016年3月14日.

Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Control of organic reactions in sub- and supercritical water using solid acid catalysts, *Pacificchem 2015*, Honolulu,

Hawaii, USA, 2015 年 12 月 16 日.

秋月 信, 大島 義人, 高温高压水中のグリセリン脱水反応における固体酸触媒の活性変化, 化学工学会 第 47 回秋季大会, 北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市), 2015 年 9 月 10 日.

秋月 信, 高温高压水中の固体酸触媒反応, 第 13 回超臨界流体ミニワークショップ, デュプレックスセミナーホテル (茨城県守谷市), 2015 年 9 月 2 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋月 信 (AKIZUKI, Makoto)

東京大学・大学殷賑領域創成科学研究科・

助教

研究者番号: 30707188