

解説論文

マイクロ波照射下での WO_3 触媒を介した 2-プロパノールの脱水反応の *in situ / operando* 観測

In situ / operando analysis of dehydration reaction of 2-propanol by WO_3 catalysis under microwave irradiation

樋口 智貴¹, 松沢 智輝,¹ 椿 俊太郎^{1*}, 藤井 知^{1,2}, 和田 雄二^{1*}

Tomoki Higuchi¹, Tomoki Matsuzawa¹, Shuntaro Tsubaki^{1*}, Satoshi Fujii^{1,2}, Yuji Wada^{1*}

1. 東京工業大学物質理工学院応用化学系、2. 沖縄工業高等専門学校

1. 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 E4-3, 2.

2. 〒905-2192 沖縄県名護市字辺野古 905 番地

1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, E4-3, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo
152-8552, Japan

2. Department of Information and Communication Systems Engineering, National Institute of Technology Okinawa
College, 905 Henoko, Nago-shi, Okinawa, 905-2192, Japan.

corresponding authors*, e-mail addresses: yuji-w@apc.titech.ac.jp, tsubaki.s.aa@m.titech.ac.jp

キーワード: マイクロ波、固体触媒、*in situ / operando* 観測、Raman 分光、共振周波数

Keywords: microwave, solid catalyst, *in situ / operando* observation, Raman spectroscopy, the resonance frequency

Abstract

Microwaves selectively heat solid catalysts and allow enhancement of fixed-bed flow reactions. In this study, microwave *in situ* and *operando* Raman spectroscopy and resonance frequency were performed for real-time monitoring of the oxidation state of the tungsten oxide (WO_3) catalyst during microwave irradiation. First, the enhancement of catalytic dehydration and dehydrogenation over WO_3 catalyst was demonstrated under microwave irradiation. *Operando* Raman spectroscopy revealed that the remarkable reduction occurred at the surface of the WO_3 catalyst. We further applied *in situ* resonance frequency for real-time monitoring of oxidation state of WO_x during model oxidation reaction of WO_2 to WO_3 . We found that the oxidation state of WO_x determined by the *in situ* resonance frequency was comparable to that obtained by XRD. However, the changes in the resonance frequency should be considered carefully because it is also affected by the volume and temperature of the samples.

1. 緒言

固体触媒を用いた不均一系触媒反応において、マイクロ波加熱により、しばしば大きな反応活性の向上が生じる^{1,2}。マイクロ波加熱による詳細な反応促進機構

を理解することで、反応を自在に制御することが可能となり、さらに、よりスケールの大きな化学産業プロセスに応用することが可能となる。いわゆる、「マイクロ

波効果」や「特殊効果」と呼ばれる現象の多くは、マイクロ波照射中にのみ生じるため、マイクロ波照射中の触媒の状態を直接観測する必要がある。すなわち、*in situ*（「その場」観測）や *operando*（触媒が作動している条件での直接観測）で触媒を分析し、マイクロ波による特異的な反応場の理解を深める必要がある³。

マイクロ波照射下における固定床流通反応では、触媒層中心部の局所高温場による反応の促進が期待される。Haneishiらは、 Fe_3O_4 触媒を用いたエチルベンゼンの脱水素化反応において、マイクロ波照射下で触媒粒子充填層の表面温度を反応温度として実験を行い、通常加熱に比べて生成物の収率が向上したことを示した⁴。マイクロ波加熱による触媒充填層の温度勾配を電磁界シミュレーションにより再現した結果、触媒充填層中心がより高温となることを明らかにした。さらに、固体粒子同士を接触しマイクロ波を照射した際、粒子同士の接触点近傍に電場が集中することで局所高温場が形成することを実証した⁵。すなわち、マイクロ波による反応促進を理解するためには、触媒層中心部で生じている現象を観測する必要がある。一方、従来のサーモグラフィや Raman 分光などの表面分析だけでは、中心部の高温場による化学変化を観測できない。

そこで、本稿ではマイクロ波による WO_3 触媒を介した 2-プロパノールの脱水反応をモデル反応として、*operando* Raman 分光測定により触媒層表面の酸化状態を直接観測した事例や⁶、*in situ* 共振周波数測定法を用いて触媒層全体の酸化状態を直接観測する事例について紹介する (Fig.1)。

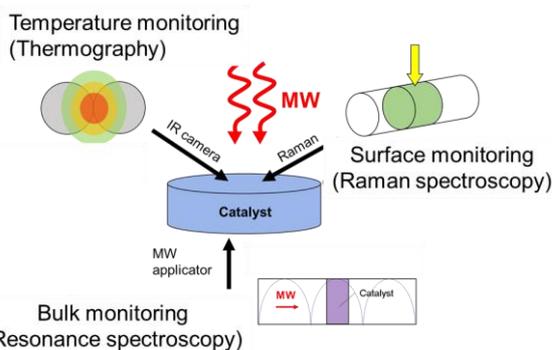


Fig. 1, The schematic illustration of combinational *in situ* and *operando* observation of WO_3 catalyst using thermography, Raman spectroscopy, and resonance frequency.

2. 方法

2-1. マイクロ波照射下における WO_3 による 2-プロパノールの脱水・脱水素反応

電気炉加熱およびマイクロ波照射下において、 WO_3 を介した 2-プロパノールの脱水反応を行った。石英反応器に WO_3 触媒（高純度化学研究所）を充填し、楕円形キャビティ (TM_{110} -モード) の E-max に配置した (図 1a)。マイクロ波により $150\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した。触媒層表面と中心温度を、それぞれ石英透過赤外線温度計 (TMHX-STM0050) と光ファイバー温度計 (FL-2000 , アンリツメーター社) により測定した。2-プロパノール (20 mL/min) およびキャリアガスとして空気またはアルゴン (8.37 mL/min) を触媒層に導入し、生成物は GC を用いて測定した。

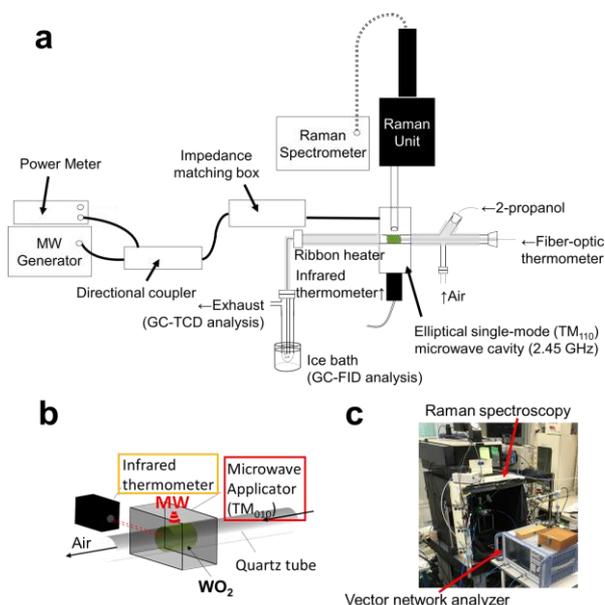


Fig. 2 Microwave set-ups. **a** Microwave *operando* Raman spectroscopy by TM_{110} -mode ellipsoidal cavity resonator⁶. (Reproduced with permission from American Chemical Society.) **b** Microwave *in situ* resonance frequency monitoring by TM_{1010} -mode cylindrical cavity resonator, **c** Set-up for *in situ* Raman spectroscopy-resonance frequency monitoring by vector network analyzer.

2-2. Operando Raman 分光

テムに、プローブ式 Raman 分光装置を接続し (Fig.

2a)、マイクロ波照射中の WO_3 触媒の *operando* Raman 分光を行った。Raman 分光装置は、785 nm の半導体レーザー、テフロン製 Raman プロブ、および分光器を備えている。Raman プロブを楕円型空洞共振器または電気炉に挿入し、 WO_3 触媒充填層の Raman スペクトルを得た。

2-3. *In situ* 共振周波数測定

Fig. 2b に *in situ* 共振周波数測定に用いた、 TM_{010} モードの円筒型アプリケーションの概要を示す。周波数自動追従型の半導体マイクロ波リアクター（凌和電子株式会社）を用いて⁷、マイクロ波加熱による $\text{WO}_2 \rightarrow \text{WO}_3$ の酸化過程の共振周波数の変化をリアルタイムで観測した。アプリケーション側面から WO_2 試料を充填した石英管を挿入してマイクロ波加熱を行いつつ、アプリケーション内の共振周波数を 1 秒おきに経時的に測定した。また、充填層表面を下部から石英透過型赤外放射温度計により温度を測定した。また、本装置をネットワークアナライザーと接続して S_{21} 測定を行い (Fig. 2c)、 WO_2 と WO_3 の混合による共振周波数の変化を測定し、これを標準として反応中の WO_x 試料の比誘電率 (ϵ') を算出した。

3. 結果と考察

3-1 マイクロ波照射下における WO_3 による 2-プロパノールの脱水・脱水素反応の促進⁶

Fig. 3 にキャリアガスに空気を用いた場合における、2-プロパノールの分子間および分子内脱水によって形成されたジイソプロピルエーテルとプロピレンの収率を示す。触媒表面が 150°C の場合、電気炉ではジイソプロピルエーテルの収率はわずか $0.4\% - 0.5\%$ で、プロピレンは生成しなかった。一方、マイクロ波加熱では、ジイソプロピルエーテルとプロピレンがそれぞれ 6% と $14\% - 16\%$ の収率で生成した。 200°C では、マイクロ波ではジイソプロピルエーテルとプロピレンの収率は、それぞれ 2% と $69 - 78\%$ となったが、電気炉の場合は 6% と $10 - 14\%$ であった (図 3cd)。一般に、分子内脱水は分子間脱水よりも高い反応温度で進行するため、生成物の選択性は反応温度によって決定される。プロピレンの生成はマイクロ波加熱により大幅に向上したため、マイクロ波加熱によって、触媒上に高温領域が形成されたと考えられた。そこで、光ファイバー温度計を使用して触媒層中央の温度を測定したところ、電気炉では触媒層の表面と中心に温度差は生じていなかったのに対し、マイクロ波加熱では表面に対して中心温度が高くなり、表面が 200°C の場合は中心は 24°C 高くなった。

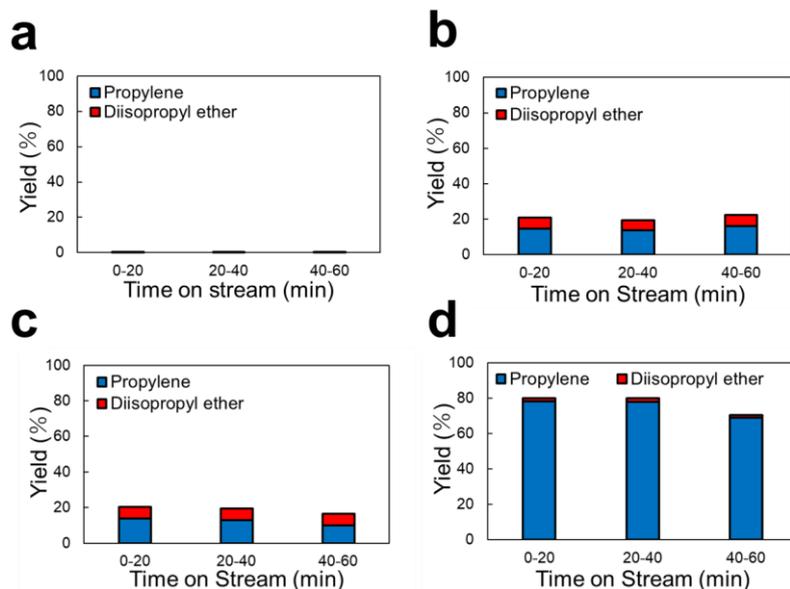


Fig. 3. Products of dehydration and dehydrogenation reactions of 2-propanol by WO_3 catalyst under microwave irradiation under air. **a** CH at 150°C , **b** MW at 150°C , **c** CH at 200°C , **d** MW at 200°C ⁶. (Reproduced with permission from American Chemical Society.)

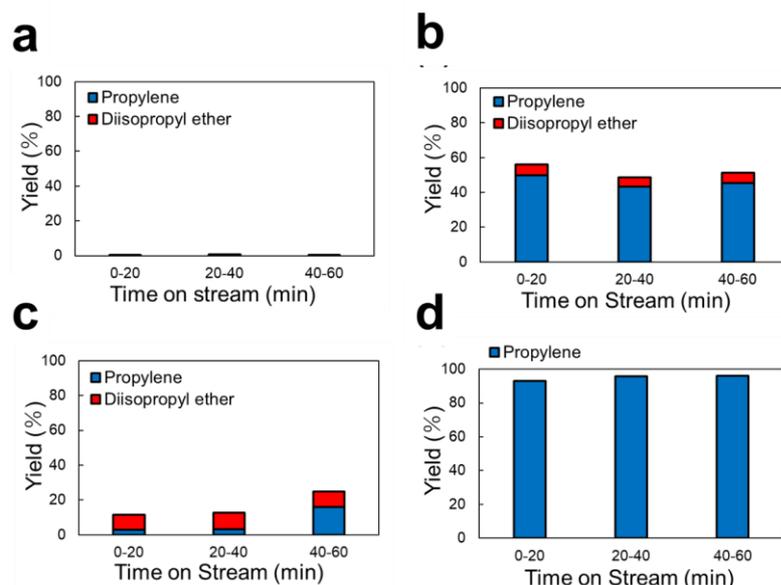


Fig. 4. Products of dehydration and dehydrogenation reactions of 2-propanol by WO_3 catalyst under microwave irradiation under argon. **a**, CH at 150 °C, **b**, MW at 150 °C, **c**, CH at 200 °C, **d** MW at 200 °C⁶. (Reproduced with permission from American Chemical Society.)

電気炉加熱とマイクロ波加熱による生成物分布を比較すると、電気炉 200 °C の条件と、マイクロ波 150 °C の条件において、生成物の収率が同等であった。一方、触媒層中央の温度は、CH では 200 °C、MW 条件の場合は 168 °C であった。すなわち、MW 加熱による反応温度は CH 時より 30 °C 以上低く、MW 加熱による反応促進は触媒層内の温度分布だけで説明することはできないことが示された。

続いて、Fig. 4 にキャリアガスとしてアルゴンを用い、還元条件下で反応を行った結果を示す。電気炉加熱の場合、生成物分布はキャリアガスに関係なく空気を用いた場合とほぼ同じであった。一方、マイクロ波加熱では、アルゴン雰囲気下では空気雰囲気下と比較して向上し、特に、200 °C においてプロピレンの選択率は 100% に達した。これより、キャリアガス中の酸素の存在に応じて、マイクロ波照射下での WO_3 触媒の表面の酸化状態が大きく変化し、生成物の収率に影響を与えたと考えられた。酸素存在下では触媒表面の欠陥が酸素で再酸化されるが、アルゴン雰囲気下では表面の還元が促進されると考えられた。そこで、2-プロパノールの脱水・脱水素反応中における WO_3 触媒の *operando* Raman 分光により、触媒表面の酸化状態の変化を明らかにした。

3-2 マイクロ波照射下における WO_3 による 2-プロパノールの脱水・脱水素反応の *in situ* / *operando* Raman 測定⁶

Fig. 5 に空気流通下で 2-プロパノールの脱水反応を行った際の Raman スペクトルを示す。715 cm^{-1} および 807 cm^{-1} の O-W-O 由来のピーク強度は、脱水反応の開始後に減少し、マイクロ波では電気炉加熱と比較してより大きな減少がみられた。GC の検出レベルではアセトンの生成は観察されなかったが、 WO_3 触媒の表面が還元されていることを示唆している。また、電気炉加熱 200 °C およびマイクロ波加熱 150 °C と 200 °C の条件において、1310 cm^{-1} と 550 cm^{-1} に炭素析出に伴う新しいピークが生じた。これらのピークは、析出炭素の D バンドと G バンドに起因する。電気炉加熱とマイクロ波加熱では、触媒層表面を同一の温度で制御しているが、マイクロ波加熱では局所的な高温場が生じ、炭素析出が促進したと考えられた。続いて、Fig. 6 にアルゴン流通下の還元性雰囲気での 2-プロパノールの脱水反応中の Raman スペクトルを示す。マイクロ波加熱では、強い蛍光によって WO_3 のピークが消失した。一方、電気炉加熱ではベースラインが上昇した程度であった。マイクロ波加熱中に WO_3 表面の還元が進行することで、蛍光が生じたと考えられた。マイクロ波加熱

と電気炉加熱にて、触媒層表面の温度は厳密に一致している。そのため、このような Raman スペクトルの変化は、反応温度によるものではないと考えられた。

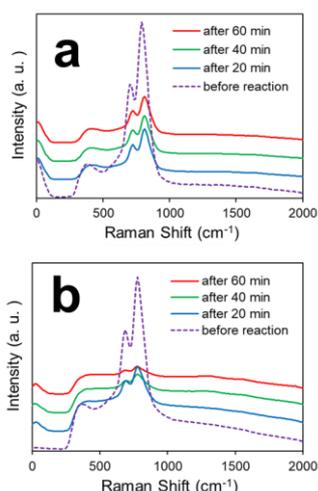


Fig. 5. *Operando* Raman spectra of dehydration reaction of 2-propanol under air (a) CH, 150 °C (b) MW, 150 °C ⁶. (Reproduced with permission from American Chemical Society.)

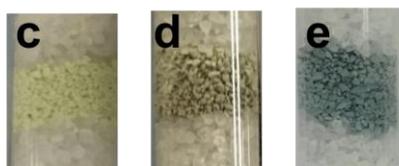
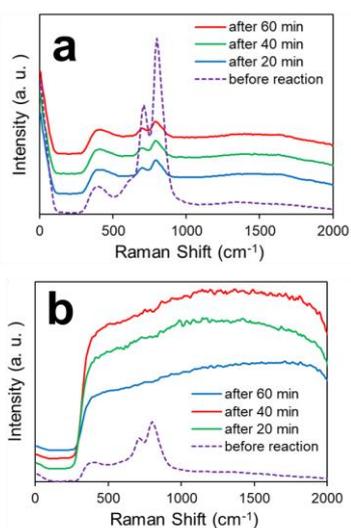


Fig. 6 *Operando* Raman spectra of dehydration reaction of 2-propanol under argon. **a** CH, 150 °C **b** MW, 150 °C. Photographs of WO₃ catalyst bed **c** before reaction and after reaction under **d** air and **e** argon ⁶. (Reproduced with permission from American Chemical Society.)

3-3. マイクロ波照射下における WO₂ の酸化反応の *in situ* 共振周波数測定

Raman 分光は触媒層表面の酸化状態を観測することができる。しかし、充填層の中央は表面よりもより高い温度となるため、こうした温度勾配の影響を考慮する必要がある。たとえば、充填層の中央部が高温となることで誘電特性が変化するため、*in situ* 誘電率測定により中央部の温度を補正する方法が提案されている ⁸。また、摂動法を用いて、Pt/CeO₂ 触媒の酸化状態の変化や ⁹、ゼオライト上の炭素析出 ¹⁰ を簡便に検出する方法が報告されている。物質の化学変化に伴い複素誘電率が変化する場合、複素誘電率の変化から物質の変化として捉えることができる。例えば、ゼオライトに炭素析出が生じる場合、導電性の高い炭素の析出量が増すにつれて、共振周波数は低下するとともに、*Q* 値が低下する ¹⁰。バイオマスの急速熱分解では、被加熱物質が生きたバイオマス (誘電体) から炭素 (導体) に変化するため、共振周波数が大きく低下する。この共振周波数の変化からバイオマスの炭化の状態をリアルタイムで観測することができる ¹¹。

そこで、まずはベクトルネットワークアナライザを用いた S₂₁ 測定により共振周波数の変化を触媒層の化学種の変化に帰属した。WO₃ と WO₂ の混合分率を変化させた場合の共振周波数の変化を Fig. 7a に示す。WO₃ の分率が上昇するにつれて、共振周波数が上昇した。すなわち、共振周波数の上昇は WO₂→WO₃ の酸化過程と考えることができる。さらに、共振周波数の変化から WO₃ の比誘電率の変化を算出した。摂動法においては、共振器内部に測定試料挿入時および非挿入時の共振周波数と *Q* 値を測定し、複素誘電率を求める ¹²。空洞共振器の共振周波数の変化は試料の比誘電率 ϵ'_r に比例し、*Q* 値の変化は試料の誘電正接 $\tan \delta$ に反比例する。複素誘電率の実部 ϵ'_r 、虚部 ϵ''_r は、摂動の公式を使って以下の通り近似式 (1-1 と 1-2) で示される。

$$\epsilon'_r = 1 - \frac{1}{\alpha_\epsilon} \frac{f_L - f_N}{f_N} \frac{V_C}{V_S} \quad (1-1)$$

$$\epsilon''_r = \frac{1}{2\alpha_\epsilon} \left(\frac{1}{Q_L} - \frac{1}{Q_0} \right) \frac{V_C}{V_S} \quad (1-2)$$

ここで、 f_N : 無負荷時の共振周波数、 f_L : 負荷時の共振周波数、 α_ϵ : モードで決まる定数、 Q_0 : 無負荷時の *Q* 値、

QL: 負荷時の Q 値、VC: 空洞共振器の体積、VS: 試料の体積を示す。

比誘電率および誘電損率は物質の酸化還元により変化する。そのため、共振周波数変化を測定することで物質の酸化還元度を測定することが可能である。WO₃の分率の上昇により比誘電率が低下するため、WO₃の還元を進行を検出することが可能である。共振周波数は、共振器内部の共振状態を検出しているため、本方法によって観察された周波数変化は WO₃ 触媒充填層全体の酸化状態の変化として捉えられる。

続いて、リアルタイムで共振周波数の測定が可能な、周波数追従式発振器を用いて、WO₂→WO₃の酸化反応中の *in situ* 共振周波数測定を行った⁷。Fig. 7b に反応中の温度変化および共振周波数の変化を示す。まず、WO₃の加熱に伴う複素誘電率の変化により、共振周波数の低下が生じ、その後、WO₂の酸化に伴い共振周波数は上昇に転じた。Fig. 7c に共振周波数から算出した比誘電率を示す。加熱前は 12.01 であったが、昇温に伴い最大 19.98 となり、酸化反応が進行すると 13.90 に低下した。WO₂→WO₃の酸化反応による比誘電率の変化は-6.08 であった。ここで、体積変化による共振周波数の変化や、温度変化による比誘電率の変化を考慮せずに、比誘電率の変化量を加熱前の比誘電率と比較すると、WO₂の酸化によって生じた WO₃の割合は約 65-70%に相当すると推測された。

続いて、XRD を用いて生成物中の WO₃の比率を求めた。WO₃・WO₂混合物の XRD パターンの最大ピークの面積比を基に検量線を作製し (Fig. 8ab)、WO₃の比率を求めたところ、反応後の WO₃の比率は 70-75%であった。すなわち、XRD と共振周波数で、ほぼ同等の化学変化を追跡できる可能性が示唆された。一方、WO₂から WO₃の酸化反応中に体積変化が生じるため、充填層の体積の増加や、それに伴う充填層の崩壊が起こる。そのため、共振周波数と XRD で求めた WO₃比率の差は、体積変化の影響により生じたと考えられる。また、共振周波数のノイズについても、酸化反応中の体積変化に伴う触媒充填層の形状変化が影響した可能性が考えられた。

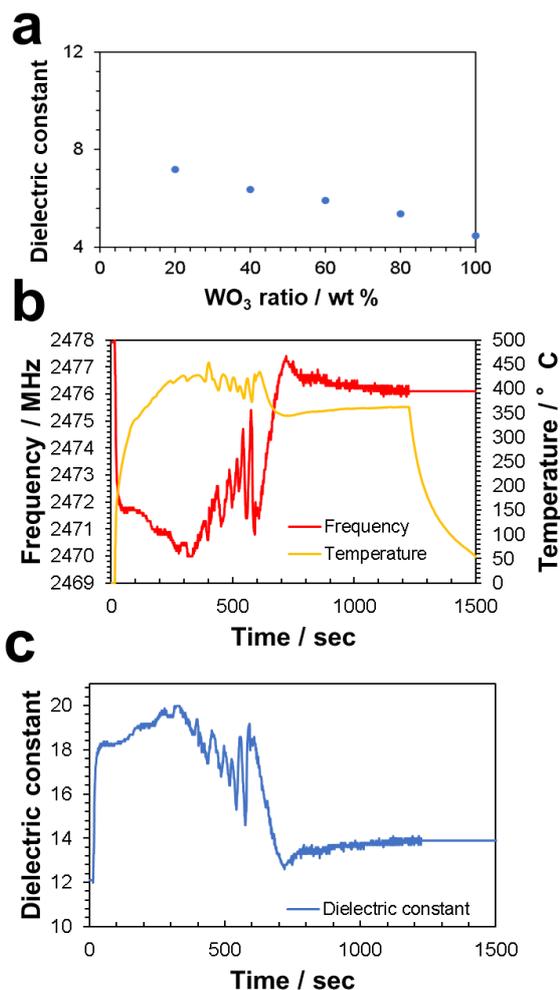


Fig. 7. **a** Dielectric constant of mixture of WO₂ and WO₃ in a different ratio. **b** *In situ* resonance frequency during oxidation of WO₂. **c** Calculated dielectric constant.

4. 結論

マイクロ波照射中の固体触媒充填層内部には複雑な温度分布が生じるとともに、これに伴って触媒の酸化状態の変化も促進される。本稿では、*in situ* および *operando* で検出する方法として、Raman 分光と共振周波数を用いて触媒層の酸化状態をとらえる方法を紹介した。モデルの触媒反応として、WO₃による2-プロパノールの脱水反応を行い、*operando* Raman 測定により触媒層表面の還元が生じることを観測した。また、*in situ* 共振周波数測定により、WO₂→WO₃の酸化反応を追跡できることが示された。これらを相補的に用いることにより、マイクロ波照射下で触媒反応中の触媒

充填層全体の酸化状態の変化を検出することができる。一方、共振周波数の変化は、試料の体積変化や温度変化の影響もあるため、等温・等積の条件を厳密に設定した上で測定する必要がある。また、測定中にはインピーダンス整合器を動かさないなどの制約もあるため、共振状態が大きく変化しない範囲でのみ、測定が可能であることに留意する必要がある。

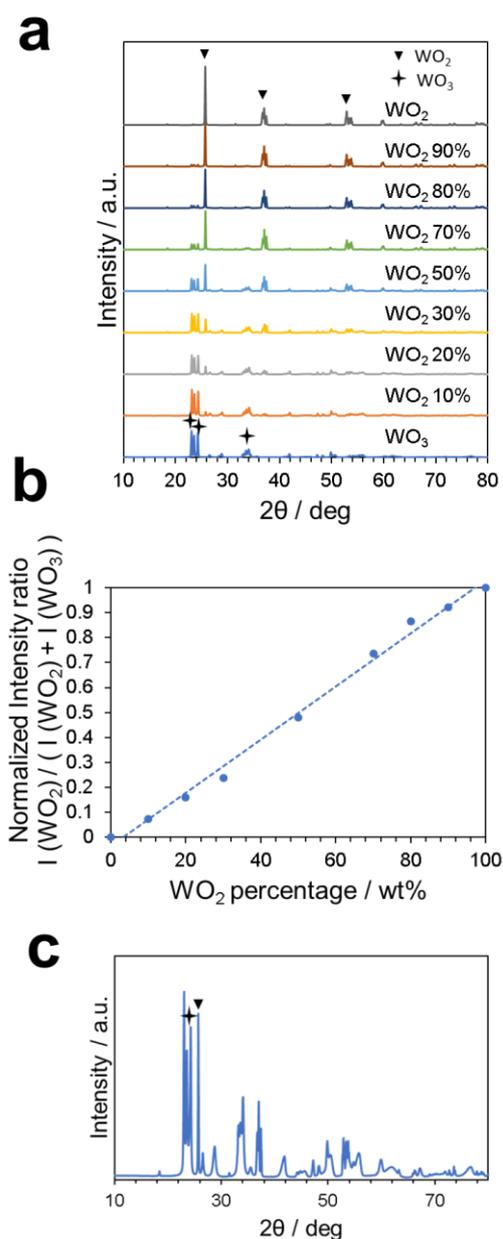


Fig. 8 **a** XRD patterns of mixture of WO_2 and WO_3 and **b** their normalized intensity ratio. The XRD pattern of the product after oxidation of WO_2 indicated in Fig. 7.

5. 謝辞

本研究は科研費基盤研究 (S) 17H06156 の支援のもと行われた。

引用文献

1. Durka, T., van Gerven, T., & Stankiewicz, A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches. *Chem. Eng. Technol.* 2009, 32, 1301–1312.
2. Jie, X., Gonzalez-Cortes, S., Xiao, T., Yao, B., Wang, J., Slocombe, D.R., Fang, Y., Miller, N., Al-Megren, H.A., Dilworth, J.R., Thomas, J.M., Edwards, P.P., The decarbonisation of petroleum and other fossil hydrocarbon fuels for the facile production and safe storage of hydrogen. *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 238–249.
3. Kitchen, H. J., Vallance, S.R., Kennedy, J.L., Tapia-Ruiz, N., Carassiti, L., Harrison, A., Whittaker, A. G., Drysdale, T.D., Kingman, S.W., Gregory, D.H. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 114, 1170-1206.
4. Haneishi, N., Tsubaki, S., Maitani, M. M., Suzuki, E., Fujii, S., Wada, Y., Electromagnetic and heat-transfer simulation of the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene under microwave irradiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 7685–7692.
5. Haneishi, N., Tsubaki, S., Abe, E., Maitani M.M., Suzuki, E., Fujii, S., Fukushima, J., Takizawa H., Wada, Y., Enhancement of fixed-bed flow reactions under microwave irradiation by local heating at the vicinal contact points of catalyst particles. *Sci. Rep.* 2019, 9, 222.
6. Tsubaki, S., Matsuzawa, T., Suzuki, E., Fujii S., Wada, Y. *Operando* Raman spectroscopy of the microwave-enhanced catalytic dehydration of 2-propanol by WO_3 . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020,

- 59, 1781–1788.
7. Nishioka, M., Miyakawa, M., Kataoka, H., Koda, H., Sato, K., Suzuaki, T.M. Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system. *Nanoscale*, 2011, 3, 2621-2626.
 8. García-Baños, B., Reinoso, J.J., Peñaranda-Foix, F.L., Fernández, J. F., Catalá-Civera, J.M., Temperature assessment of microwave-enhanced heating processes. *Sci. Rep.* 2019, 9, 10809.
 9. Steiner, C., Gänzler, A.M., Zehentbauer, M. G. Hagen, M. Casapu, S. Müller, J.-D. Grunwaldt, Moos, R., Oxidation state and dielectric properties of ceria-based catalysts by complementary microwave cavity perturbation and X-Ray absorption spectroscopy measurements. *Top. Catal.* 2019, 62, 227–236.
 10. Liu, B., Slocombe, D.R., Wang, J. A. Aldawsari, S. Gonzalez-Cortes, J. Arden, V. L. Kuznetsov, H. AlMegren, M. AlKinany, T. Xiao & P. P. Edwards Microwaves effectively examine the extent and type of coking over acid zeolite catalysts. *Nat. Commun.*, 2017, 8, 514.
 11. Tsubaki, S., Nakasako, Y., Ohara, N., Nishioka, M., Fujii, S., Wada, Y., Ultra-fast pyrolysis of lignocellulose using highly tuned microwaves: synergistic effect of a cylindrical cavity resonator and a frequency-auto-tracking solid-state microwave generator. *Green. Chem.* 2020, 22, 342-351.
 12. 小西良弘、マイクロ波技術講座第5巻、CQ出版社、2002年

Manuscript received: Jun. 30, 2020

Revised: Aug. 6, 2020

Accepted: Aug. 30, 2020