

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06570

研究課題名(和文) 酸性質を制御したゼオライトと金属化合物の複合による多機能性固体触媒の開発

研究課題名(英文) Development of multi-functionalized catalyst composed of metal species and zeolite with modified acidity

研究代表者

今井 裕之 (IMAI, HIROYUKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：70514610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体酸性を持つゼオライトと水素を活性化する能力を持つ金属種の複合を通じた複数の機能を併せ持つ固体触媒の開発を目的とした。ゼオライトの酸性水溶液中での洗浄は、複合する金属(ニッケル・モリブデン)粒子の巨大化に繋がり、塩基性の水溶液中での洗浄は、金属粒子の微小化を促すことが見出された。複合固体触媒を用いた脂肪酸エステルの水素化反応では、酸または塩基洗浄によるゼオライトがもつ酸性質の制御が、脂肪酸エステルの転換効率および液体燃料油の生成効率の向上に繋がることが見出された。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel catalysts composed of metal species and zeolite has been synthesized to apply them to the hydroconversion of fatty acid esters to liquefied fuels. When metal species (nickel and molybdenum) were supported on zeolite which was treated with an acidic aqueous solution, the metal species were agglomerated to form large particles. By contrast, zeolite which was treated with a basic aqueous solution resulted in the formation of small metal particles. These results suggest that the morphology of metal particles can be controlled by the acid properties of zeolite.

In the hydroconversion of fatty acid esters over composite catalysts, the treatment of zeolite with acidic or basic solutions resulted in improving the catalytic performance. Furthermore, when the treated zeolite was used as a part of the composite catalysts, all of the fatty acid structure of fatty acid esters was transformed to liquefied fuels.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸性質 ゼオライト 水素化脱酸素 脂肪酸エステル 酸塩基処理

### 1. 研究開始当初の背景

アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、高表面積であり、各種の金属種を高分散させるための土台(担体)として広く利用されている。この場合、金属種の機能が主体で、ゼオライトの機能は補助的な位置付けにある。しかし、ゼオライトは強い酸性質を有し、固体酸触媒として工業的にも広く使用されている。このため、ゼオライトに金属種を複合させた場合、酸・塩基や電子的な相互作用によって金属種の性質変化を引き起こすこと、また、ゼオライトと金属種の複合により、それぞれ持つ機能が協奏的に作用する新たな触媒機能の発現も想起される。

このことから、ゼオライトは金属種を分散させる単なる土台ではなく、ゼオライト自身の強い機能に加え、金属種との複合により固体触媒に新たな機能を発現させられる材料とみなすことができる。ゼオライトの酸点は内部構造によって化学的性質が異なり、その性質はゼオライトの化学処理によっても変わる。ゼオライトの酸性質を制御した上で、金属種と複合することで、金属種の性質(分散度、電子状態、化学的特性)の制御、新規機能の発現、協奏的な触媒性能の創出が期待される。そして、制御された複数の機能を併せ持つ固体触媒を開発することで、バイオマス由来化合物などの複雑な構造を持つ分子を対象とした化学反応への展開が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、ゼオライトと金属種を複合することで、それぞれが持つ機能を保有しつつ、ゼオライトと金属種の複合により新たに発現する機能を併せ持つ固体触媒を開発し、バイオマス由来化合物を有用化学品へ変換する反応に応用することを目的とした。

ゼオライトと金属種の複合固体触媒の高性能化を図るには、ゼオライトと金属種が本来保有する機能に加え、複合により現れる機能の解明と制御が重要になる。このため、本研究ではゼオライトが持つ機能の中で、酸性質に焦点を当て、化学処理による酸性質(量・強度・種類)の制御を基礎にして、酸性質が金属種の物性および複合固体触媒の触媒性能におよぼす影響について検討を行う。

### 3. 研究の方法

(1) ゼオライトの酸性質の制御: ゼオライトの酸性質は骨格内アルミニウム(AI)に由来することから、酸性および塩基性の水溶液または高温水蒸気での処理により、AIやAI近傍のケイ素(Si)の結合状態を変化させ、酸性質を制御する。また、ゼオライトの外表面または細孔内のみを不活性化することで、ゼオライト内での酸点の位置を制御する。さら

に、AI以外の金属種(ガリウム、鉄など)を単独または組み合わせて骨格内に導入したゼオライトを合成し、骨格内に導入する金属種を調整することで酸性質の制御を行う。

(2) ゼオライトと金属種の複合: ゼオライトと複合する金属種として、ニッケル(Ni)とモリブデン(Mo)の複合種および酸・塩基性の異なる金属酸化物を用いる。ゼオライトと金属種の複合には、金属種を含む水溶液のゼオライトへの含浸、機械的エネルギーを利用した固体状態の金属種のゼオライトとの固相混合を検討する。複合固体触媒は、構造、金属の粒子形態・電気的性質、酸塩基性について、各種分光装置を用いて分析し、ゼオライトの酸性質と触媒の物性との相関を解明する。

(3) Ni - Mo とゼオライトの複合触媒では、10気圧以下の低圧水素条件下で、脂肪酸エステルの水素化脱酸素反応を行い、触媒活性と生成物の種類から脱酸素過程に着目して触媒性能を評価する。金属酸化物を複合した触媒では、メタノールから炭化水素を生成する反応において、酸触媒機能に着目して触媒性能を評価する。

### 4. 研究成果

(1) 金属種と組み合わせる材料の酸性質が金属にどのような影響をおよぼすかを検討するため、各種金属酸化物を用いて Ni - Mo を複合した触媒を作成し、脂肪酸エステル的一种であるラウリン酸メチル(ML)の水素化脱酸素反応において触媒性能を評価した。

まず、Ni と Mo の組み合わせが触媒性能に大きく影響をおよぼすことを見出した。Ni 単独では ML の脂肪酸部より炭素が 1 つ少ない炭化水素が生成したが、Ni に Mo を組み合わせることで、脂肪酸部の全てがそのまま炭化水素に変換する割合が著しく向上した。また、Ni と Mo の比率が特定の領域にある場合に、組み合わせの効果が顕著に表れたことから、異種元素の複合が単独とは異なる機能の発現を促し、組み合わせが新たな機能の発現の重要な因子になることが示された。

次に Ni - Mo と複合した金属酸化物を含む材料に注目して触媒性能の比較を行った。材料の表面積が大きくなるほど Ni - Mo 粒子は微小化していき、それに伴い ML の炭化水素への変換効率は向上していった。一方で、生成物の分布は Ni - Mo の粒子サイズに依らず、一定の割合で生成物が得られた。このことは、触媒上での反応ルートが金属粒子サイズに影響を受けないことを意味する。一方で、酸塩基性は触媒性能に大きく影響を及ぼした。特に酸性質の影響が大きく、触媒の酸の量が多いほど ML の炭化水素への変換効率が高くなった(図1)。触媒の塩基性と ML 変換効率の間には相関性が見られなかった。また、生

成物分布と酸塩基性の間に明瞭な相関関係は見られなかったが、全体として酸性を示す触媒の方が ML の脂肪酸部を全て炭化水素に変換する効率が高まること示された。このことは、複合する材料が、金属種による触媒反応をアシストするように作用したと考えられる。

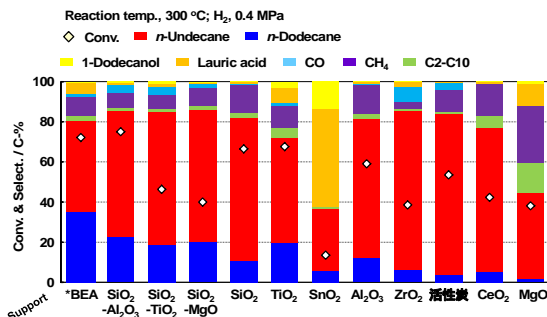


図1 Ni - Mo と各種材料との複合固体触媒による脂肪酸エステルの水素化脱酸素

(2) (1)の試験結果、表面積が大きく、酸性の材料が触媒性能の向上に適していると考えられ、金属との複合材料として、の性質を備えるゼオライトを用いて検討を行った。まず、構造の異なるゼオライトを Ni - Mo と複合して、ML の水素化脱酸素反応において触媒性能評価を行った。ML の転換効率はゼオライトの構造に依らずほぼ同一であった。生成物分布を比較すると、ゼオライトの間では、酸の量が少なく、強度が弱いベータゼオライトが目的とする炭化水素を効率的に生成した。これは、一定以上の酸量がある場合は ML の転換効率に差が現れず、酸強度が強過ぎると炭化水素の分解や重合などの副反応を起こすため目的物の生成効率が下がると考えられる。

次に、ベータゼオライトを対象として酸性質の変化の影響を検討した。硝酸および塩基性である有機アンモニウムヒドロキッドまたは水酸化ナトリウム水溶液で洗浄することで、ベータゼオライトの酸量および酸の種類を変化させた。洗浄後のゼオライトと Ni - Mo の複合では、ゼオライト中で露出している Al の割合が多くなるほど、ナノメートルサイズの金属微粒子が生成しやすくなることを見出した。ML の水素化脱酸素反応において触媒性能評価を行ったところ、洗浄溶液の種類によらず、洗浄したゼオライトを用いることで ML の転換効率が向上した。また、酸塩基での洗浄の種類によらず、ゼオライトの洗浄により ML の脂肪酸部をすべて炭化水素に変換する効率が向上した(図2)。一方で、水酸化ナトリウムのような強塩基性の水溶液でゼオライトを洗浄すると、触媒性能および脂肪酸部の炭化水素への変換効率がともに大幅に低下した。これらのことから、ゼオライトの酸塩基洗浄によるゼオライト上の酸の部分的な除去および露出 Al に由来する酸の形成が、金属粒子の形態およびゼオライ

トの酸性質が関与する化学反応の制御に重要な役割を果たすと考えられる。しかし、ゼオライトの酸性質を大幅に変化させる処理では、ゼオライトが本来保有する機能までが作用しなくなると考えられる。このため、複合触媒の機能性の制御には、ゼオライトの酸性質を精密に制御することが重要になる。

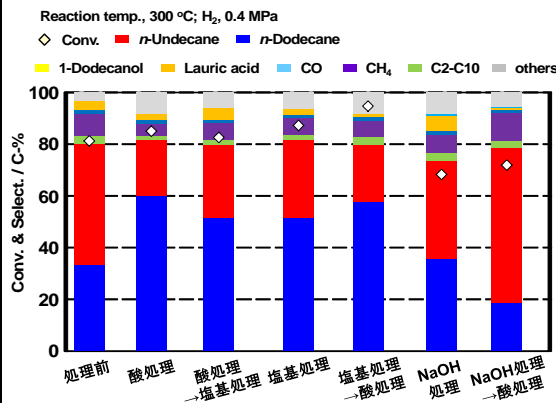


図2 Ni - Mo と化学処理したゼオライトの複合固体触媒による脂肪酸エステルの水素化脱酸素

(3) 金属とゼオライトの複合触媒を、脂肪酸エステルよりも構造の複雑な植物油の水素化脱酸素反応へ応用した。構造が異なるゼオライトに Ni - Mo を複合させた触媒を用いて、低水素圧条件下での菜種油の水素化脱酸素を行ったところ、金属と酸化アルミニウムの従来の複合触媒よりも低温で反応が進行した。一方で、ゼオライトの構造や酸強度の違いによる反応活性や生成物の種類への影響はほとんど見られなかった。生成物は、菜種油の脂肪酸部分が分解せずに水素化された炭化水素がほとんどであった。また、反応温度を向上させることで、反応活性が著しく向上したが、分解生成物が顕著に増加した。通常、菜種油からはディーゼル油留分が生成されるが、本触媒では分解も進行することから、ジェット燃料またはガソリン留分への直接変換および燃料留分の作り分けを可能にする。

(4) ゼオライトの酸性質を制御する目的で、通常のゼオライトとは構造・物性が大きく異なる SAPO-5 (AFI 型ゼオライト) の合成を検討した。ゼオライト合成は、高温高压の水蒸気条件(水熱合成条件)で行う。水熱合成時に使用する水の量を変えることで、SAPO-5 の粒子形態・サイズが容易に変わることが見出された。粒子サイズはメタノールから炭化水素の合成における触媒性能に影響を与え、粒子サイズが小さくなるほど、長時間の反応に使用可能であることが示された。一方で、粒子サイズと生成する炭化水素の種類との間には明瞭な相関関係は見出されなかった。

また、ゼオライト合成には有機アンモニウム塩やアミンなどの塩基性有機化合物の使

用が重要になる。SAPO-5 の合成に適用できる有機化合物は限定されているが、有機化合物を組み合わせることで、単一では SAPO-5 を合成できない有機化合物でも、容易に合成できることを見出した。さらに、化合物の組合せを変えることで、SAPO-5 の構造を変えることなく、粒子形態を変化させられることを見出した(図3)。この結果は、ゼオライト合成に適用できる有機化合物の拡張および有機化合物によるゼオライト結晶成長の制御への展開を可能にする。

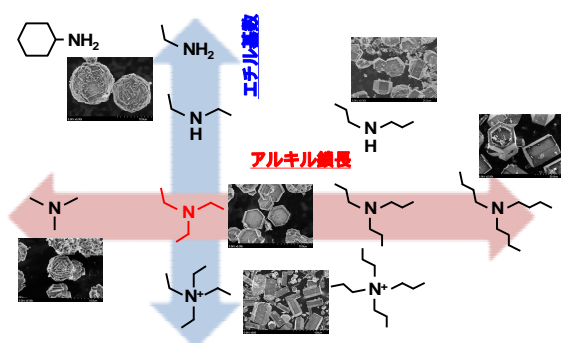


図3 様々な有機化合物を用いた SAPO-5 の粒子形態制御

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

Hiroyuki Imai, Toshiyuki Kimura, Kazusa Terasaka, Xiaohong Li, Koji Sakashita, Sachio Asaoka, Sulaiman S. Al-Khattaf, “Hydroconversion of fatty acid derivative over supported Ni-Mo catalysts under low hydrogen pressure”, *Catalysis Today* 303, 185-190 (2018), 査読あり

DOI:

doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.023

Hiroyuki Imai, Manami Yamawaki, Xiaohong Li, “Direct Synthesis of Methane from Glycerol by Using Silica-modified Nickel Catalyst”, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 60, 311-321 (2017), 査読あり

DOI: doi.org/10.1627/jpi.60.311

Kazusa Terasaka, Hiroyuki Imai, Xiaohong Li, “Control of Morphology and Acidity of SAPO-5 for the Methanol-To-Olefins (MTO) Reaction”, *Journal of Advanced Chemical Engineering* 5, 1000138 (2015), 査読あり

DOI: 10.4172/2090-4568.1000138

[学会発表](計8件)

Hiroyuki Imai, Miku Abe, Kazusa Terasaka, Xiaohong Li, “Hydroconversion of fatty acid derivatives over Ni-Mo

catalysts under low hydrogen pressure”, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, 2017年5月17日, かでる2・7(北海道)

Hiroyuki Imai, “Hydroconversion of fatty acid derivatives over Ni-Mo catalysts under low hydrogen pressure”, JPI-KSIEC joint symposium, 2016年5月3日, Yeosu (Korea)

今井裕之, “ゼオライト担持金属触媒によるバイオマス変換”, 石油学会九州・沖縄支部第33回講演会, 2015年11月10日, 昭和電工株式会社(大分県)

今井裕之, 寺坂一沙, 安部未来, 山崎弘史, 横井俊之, 野村淳子, 林駿輔, 黎曉紅, “担持 Ni-Mo 触媒による脂肪酸エステルの水素化脱酸素”, 第116回触媒討論会, 2015年9月16日, 三重大学(三重県)

今井裕之, 寺坂一沙, 林駿輔, 黎曉紅, “Ni-Mo 触媒によるエステルの水素化脱酸素における担体の効果”, 第64回石油学会研究発表会, 2015年5月27日, タワーホール船堀(東京都)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

今井 裕之 (IMAI, Hiroyuki)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授  
研究者番号: 70514610