

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656511

研究課題名（和文） 鉄鋼スラグを原料とした固体酸塩基触媒の合成とグリーンケミストリーへの応用

研究課題名（英文） Design of Solid Base Catalysts from the Steal-Slag Materials

研究代表者

山下 弘巳 (YAMASHITA HIROMI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40200688

研究成果の概要(和文):製鉄プロセスにおいて副生成される高炉スラグは CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO および微量の遷移金属元素を含んでおり、高付加価値材料へ転換されうる可能性を秘めている。資源循環型化学プロセスの構築を目的として、本研究では高炉スラグを簡便な処理によりハイドロタルサイトへと変換し、その触媒反応への応用を行った。塩基触媒反応への応用を検討したところ、 CO_2 固定化反応やバイオディーゼル合成反応を含む様々な反応に活性を示した。本研究により、鉄鋼スラグから先進塩基触媒の合成方法を世界に先駆けて開発でき、より高度な触媒反応にも高い活性を示すことを明らかにできた。

研究成果の概要(英文): The blast furnace slag (BFS) resulting from iron-making processes, can be considered as a low-cost and abundant precursor for preparing layered double hydroxide (LDH) compounds. Here it has been demonstrated that a Ca-based LDH compound (hydrocalumite) synthesized from waste BFS through facile two-step procedures and its derivatives work as useful heterogeneous base catalysts for multiple chemical reactions including the Knoevenagel condensation, oxidation of alkylaromatics with O_2 , transesterification, and cycloaddition reaction of epoxides with atmospheric CO_2 . Structures were verified by using XRD and thermogravimetric analysis. The surface basicity and coordination geometry of the active metal species were investigated by CO_2 -temperature programmed desorption (TPD) and X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements. These characterization revealed that the slag-derived impurity elements, such as Fe, Ti, and Mn, effectively act either as active sites or as catalyst promoters in particular reactions and that the kind of guest counter anion (Cl^- or NO_3^-) also plays a key role for achieving high catalytic efficiencies. It is believed that the slag-made hydrocalumite can replace existing LDH catalysts as a low-cost alternative and contribute to sustainable chemical processes.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

資源・エネルギー有効利用技術

キーワード：

高炉スラグ・固体塩基触媒・ハイドロタルサイト様化合物

1. 研究開始当初の背景

製鉄プロセスにて多量(2500 万トン/年)に排出される鉄鋼スラグ(高炉スラグ)は注目すべき産業廃棄物である。現在その多くはセメントや土木用材料に再利用されているが、生産量の増加、処分場不足、環境基準の厳格化などの問題からスラグの新規な再資源化・高度利用が切望されている。鉄鋼スラグは主成分に CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO および Ti, Fe, Mn などの少量の遷移金属元素を含んでおり、適切な化学プロセスにて再構成することで、触媒・吸着材などの高付加価値材料への変換が期待できる。

2. 研究の目的

グリーン・サステナブル・ケミストリーに貢献しうる資源循環型化学プロセスの構築を目的として、産業廃棄物である鉄鋼スラグを原料とした高付加価値材料(酸塩基触媒)への変換と、高度な触媒反応への応用を行う。含有元素の局所構造、触媒反応機構を解明し、触媒製造プロセスに関する基礎的知見を得、最適化を図るとことで、新規なスラグ変換・触媒調製プロセスの開発と触媒活性構造の精密制御を行う。この鉄鋼スラグを原料とした新しい触媒材料を利用して、バイオディーゼル合成や CO₂ 固定化反応など、よりエコロジカルかつ高度な触媒反応プロセスの構築を試みる。

3. 研究の方法

(1) 材料組成および触媒活性構造の精密制御による高機能触媒への変換

層状複水酸化物(ハイドロタルサイト)は合成条件の最適化と焼成処理を施すことにより、複合酸化物へと構造が変化し、より強い固体塩基性を示す。また、化合物中に分散された鉄鋼スラグの微量金属成分は、触媒活性点となるだけでなく、その塩基性を向上す

る役割も果たす。このような構造の熱的制御あるいはスラグ由来成分の組成や化学状態の高次制御により、触媒活性を向上し、新たな触媒活性点を導入することが可能である。

本研究では、i) 熱的処理、ii) 組成制御・異種金属添加、iii) 界面活性剤の自己組織化を利用した先進固体塩基触媒の製造と触媒の形態制御を試みた。

触媒構造、酸・塩基性、触媒活性点の局所構造・電子状態は、種々の吸着分析装置及び分光学的手法を駆使して解明した。具体的には粉末 X 線回折(XRD)、CO₂/アンモニア昇温脱離法(CO₂/NH₃-TPD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線光電子分光法(XPS)、赤外線分光装置(IR)を用いた。さらに、活性金属種の局所構造については、高エネルギー加速器研究機構(KEK-PF)、高輝度光科学研究センター(SPring-8)での XAFS 測定によって行った。

(2) CO₂ 固定化反応への応用

得られた固体塩基触媒を用い、CO₂ とエポキシドからの環状カーボネート合成反応を実施した。これまでこの反応において高収率を達成するには高温・高圧が必要とされてきた。本研究では 100°C 以下・常圧で高収率を達成することを目標とするとともに、反応最適条件(溶媒、触媒量等)や触媒耐久性についても検討した。

(3) 植物油からのバイオディーゼル合成反応への応用

得られた固体塩基触媒を用い、植物油からのバイオディーゼル合成反応を実施した。既存のプロセスでは NaOH 等の均一系触媒が用いられており、触媒の再利用が不可能であるばかりか、反応後の酸処理により成分を分離する必要があるなどのデメリットがある。

本研究では比較的温和な条件（60℃、常圧）で、従来利用され回収不可能な使い捨て触媒である NaOH の 1.5 倍以上の高収率を達成することを最終目標とし、反応最適条件についても検討するとともに、実用化において不可欠な大量合成への可能性、再使用実験による触媒耐久性についても評価した。

4. 研究成果

(1) 高炉スラグを原料としたハイドロタルサイト様化合物の合成

高炉スラグには二価(Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺)および三価(Al³⁺)の金属成分が豊富に含まれている。本研究では高炉スラグからこれら元素を構造内に含むハイドロタルサイト様化合物の合成を試みた。詳しい合成方法は過去の我々研究グループの文献 (J. Mater. Chem., 20, 5052 (2010)) を参考にされたい。XRD および元素分析から、合成された化合物は水酸化物層中に Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ が取り込まれた単相の Ca-Al-Cl 系層状水酸化物 (ハイドロカルマイト; Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O) であることが確認された。400℃焼成後には、アモルファス CaO と MgO に由来する回折線が認められ、Al³⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ などが構造中に固溶した Ca(Al)O-Mg(Al)O 複合酸化物へと変化することがわかった。また、800℃で焼成すると、Ca - MgO - mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) の三相混合酸化物へと変化した。

本研究では更なる触媒性能向上のため、i) 熱的処理、ii) 組成制御・異種金属添加、iii) 界面活性剤の自己組織化を利用した先進固体塩基触媒の製造と触媒の形態制御を試みた。iii) については触媒調製段階の界面活性剤 (ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (C₁₉H₄₂BrN) やトリブロック共重合体 Pluronic P123 ((PEO)₂₀(PPO)₇₀(PEO)₂₀) の添加による多孔質化を試みたが、スラグ組成の影響により狙い通りの多孔質化は達成

されなかった。しかしながら、i) 熱的処理、ii) 組成制御・異種金属添加により、特定の反応においては顕著な活性の向上が確認された。熱的処理では、高温での焼成処理に伴って固体表面塩基性が向上することが CO₂-TPD から明らかとなった。また、Fe³⁺ や Mn⁴⁺ などの遷移金属元素添加によっても固体表面塩基性が向上する事が、同様の実験結果から確かめられた。

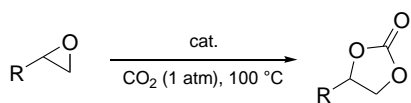
(2) 合成したハイドロタルサイト様化合物の CO₂ 固定化反応への応用

層状化合物は、アニオン吸着・交換能に加え、固体塩基性、構造内への異種金属元素の組み込みなど興味深い性質を有する機能性無機材料でもあり、これら性質を利用した触媒反応が活発に研究されている。一般的に利用されている Mg-Al ハイドロタルサイトに比べ Ca-Al ハイドロカルマイトはより高い固体塩基性を示すにも関わらず、その触媒反応への応用に関する報告は少ない。高炉スラグから合成したハイドロカルマイトの触媒材料としての用途が見出されれば、上述の変換プロセスおよび合成した材料の付加価値を高めることができる。そこで本研究ではスラグから合成した層状複水酸化物の固体塩基性とスラグ由来金属成分に注目し、CO₂ 固定化反応への応用を検討した。

1atm CO₂ 下でスチレンオキシドの CO₂ 付加反応を行ったところ、400℃以上での焼成により顕著な触媒活性の向上が見られた。これは、焼成して得られる Ca(Al)O-Mg(Al)O 複合酸化物表面により強い Lewis 塩基点が出現するためである。特筆すべき点は、同温度で焼成した Mg-Al ハイドロタルサイトや不純物を含まない Ca-Al ハイドロカルマイトに比べても高い触媒活性を示す点である。この要因は単に Ca の強い塩基性に由来すると

いうだけでなく、Fe や Mn などの微量の不純物元素が複合酸化物表面の塩基性をより強める働きがあるためだと考えられる。600°Cにて焼成した触媒を用い、種々のエポキシドを基質に用いた反応を検討した。1atm CO₂ 下、100°Cという比較的温和な反応条件下でも高収率・高選択的に反応を進めることができた。エピクロロヒドリンを基質に用いた場合には、12 時間で 92.3%の収率を、1,2-エポキシヘキサンや 1,2-エポキシオクタンなどの直鎖のエポキシドを基質に用いた場合にも 48 時間で同等の収率を得ることができた。更に、本触媒は廃スラグから合成したにも関わらず、触媒性能劣化なしに複数回使用可能であり、フィルターによる濾過により簡単に除去することができた。

図1 1atm CO₂ 下でエポキシドの CO₂ 付加反応^[a]



本反応においては、原料であるスラグの化学組成や hidroカルマイトへと変換する際の調製条件によって結果は異なってくるが、本反応は高炉スラグから合成することの利点を見出した好例と言える。他で報告されている触媒と比較すると、比較的反応条件は温和であるものの、反応時間が長い。しかしながら、廃スラグを原料とすることで触媒製造に係るコストを大幅に低減できるだけでなく、廃棄物の量も低減できる可能性を秘めている。

(3) 合成した hidroタルサイト様化合物の植物油からのバイオディーゼル合成反応への応用

油脂とアルコールから製造されるバイオ

ディーゼル燃料も、酸または塩基触媒を用いたエステル交換反応を経て合成される。現在、工業レベルで実用化されている触媒としては水酸化ナトリウムが挙げられるが、均一系触媒の場合反応後の分離が困難となるため、有効な固体触媒の開発が望まれている。固体塩基触媒としては、CaO や MgO などのアルカリ土類金属酸化物、更には hidroタルサイト様化合物を焼成した触媒の研究例も既に報告されており、中でも CaO は安価で調製も容易であることから有用なバイオディーゼル燃料製造用固体触媒として期待されている。しかしながら、CaO を活性種とする固体触媒では、その強い固体塩基性に起因して空気中の CO₂ や H₂O による被毒を受け易く、高い初期活性を実現するには一般に不活性ガス雰囲気中にて高温(800°C〜)で処理する必要があることが知られている。

本研究では、大豆油とメタノールからの脂肪酸メチルエステル (FAME: fatty acid methyl ester) とグリセリンの生成反応に、高炉スラグから合成した hidroカルマイトを空気中 800°Cで焼成した触媒 (CaO + MgO + Mayenite(Ca₁₂Al₁₄O₃₃)) の三相混合酸化物) が高い活性を示すことを見出した。反応温度 60°C、反応溶液に対し 1 wt%の触媒を用いた時、FAME 収率は反応時間 6 時間で 97%に達した(図 1)。この反応における本触媒の最大の利点は、空気中での焼成・大気露曝後も高い触媒活性を維持できる点である。例えば、CaO や不純物を含まない hidroカルマイトでは焼成後 1 日空気に曝すとその活性のほとんどが失われてしまうのに対し、高炉スラグから合成した hidroカルマイトでは焼成後 1 日空気中に曝した後も、同反応条件下において FAME 収率 92%という依然高い活性を維持した、この要因は単なる固体表面塩基性だけでは説明がつかず、触媒構造中に固

溶した微量の Fe や Mn が触媒活性種である CaO の被毒を低減したためであると考える。

このように、廃スラグに含まれる各成分の特徴を最大限に引き出す様にプロセスをデザインすることで、様々な反応に利用可能な固体塩基触媒を合成することができた。

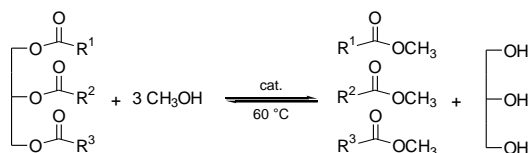


図1 大豆油からのバイオディーゼル燃料合成反応^[a]

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 23 件)

① T.Kamegawa, D. Yamahana, H.Seto, H.Yamashita, “Preparation of single-site Ti-containing mesoporous silica with a nanotube architecture and its enhanced catalytic activities” *Journal of Materials Chemistry A*,1,891-897(2013)DOI: 10.1039/c2ta00331g 査読有

②T.Kamegawa,S.Matsuura,H.Seto,H.Yamashita, A Visible-Light-Harvesting Assembly with a Sulfocalixarene Linker between Dyes and a Pt-TiO₂ Photocatalyst, *Angewandte Chemie International Edition*,52.916-919(2013) DOI: 10.1002/anie.201206839,査読有

③T. Kamegawa, H. Seto, S. Matsuura, and H. Yamashita “Preparation of Hydroxynaphthalene-Modified TiO₂ via Formation of Surface Complexes and their Applications in the Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene under Visible-Light Irradiation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4,6635-6639(2012)DOI: 10.1021/am3017762, 査読有

④Y.Kuwahara,D. Kang, J.R. Copeland, P. Bollini, C. Sievers, T. Kamegawa, H. Yamashita, and C.W. Jones” Enhanced CO₂ Adsorption over Polymeric Amines Supported on Heteroatom-Incorporated SBA-15 Silica: Impact of Heteroatom Type and Loading on Sorbent Structure and Adsorption Performance,

Chemistry - A European Journal” 18,16649-16664(2012)DOI: 10.1002/chem.201203144,査読有

⑤ K. Mori, K. Furubayashi, S. Okada, H. Yamashita” Unexpected Pd-catalyzed Hydrogenation of Phenol into 2-Cyclohexene-1-one: Enhanced Activity and Selectivity Assisted by Molecular Oxygen, *Chemical Communications*” 48,8886-8888(2012)DOI: 10.1039/C2CC31995K, 査読有

⑥S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, “Structural Design of Pd/SiO₂@Ti-Containing Mesoporous Silica Core-Shell Catalyst for Efficient One-Pot Oxidation Using in Situ Produced H₂O₂” *Journal of Physical Chemistry C*,116,14360-14367(2012) DOI: 10.1021/jp3025073,査読有

⑦K. Mori, K.Watanabe, Y. Terai, Y. Fujiwara, H. Yamashita”Hybrid Mesoporous Silica Materials Functionalized by Pt(II) Complexes: Correlation between Spatial Distribution of Active Center, Photoluminescence Emission, and Photocatalytic Activity” *Chemistry - A European Journal*,18,11371-11378(2012) DOI: 10.1002/chem.201200959,査読有

⑧Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, K. Mori, and H. Yamashita” Transesterifications using a hydrocalumite synthesized from waste slag: An economical and ecological route for biofuel production, *Catalysis Science and Technology*,2,1842-1851(2012) DOI: 10.1039/C2CY20113E,査読有

⑨K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita” Enhanced hydrogenation activity of nano-sized Pd-Ni bimetal particles on Ti-containing mesoporous silica prepared by a photo-assisted deposition method” *Journal of Materials Chemistry*,22,16243-16247(2012), DOI: 10.1039/C2JM31584J,査読有

⑩ Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita “Waste-slag hydrocalumite and derivatives as heterogeneous base catalysts” *ChemSusChem*, ,5,1523-1532(2012) DOI: 10.1002/cssc.201100814,査読有

⑪.Kamegawa, T. Shimizu, and H.Yamashita “Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Self-Cleaning Properties by

Nanocomposite Coating of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene”, Advanced Materials,24,3697-3700(2012)
DOI: 10.1002/adma.201201037,査読有

⑫S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita

“Structural Design of Pd/SiO₂@Ti-Containing Mesoporous Silica Core-Shell Catalyst for Efficient One-Pot Oxidation Using in Situ Produced H₂O₂” Journal of Physical Chemistry C, 116, 14360-14367(2012)
DOI: 10.1021/jp3025073,査読有

⑬Y. Kuwahara, D.Y. Kang, J.R. Copeland, N.A. Brunelli, S.A. Didas, P. Sievers, T. Kamegawa, H. Yamashita, and C.W. Jones” Dramatic enhancement of CO₂ uptake by poly(ethyleneimine) using zirconosilicate supports” Journal of the American Chemical Society,134, 10757-10760(2012)DOI: 10.1021/ja303136e,査読有

⑭ K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo” Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Various Titanium Oxide Photocatalysts” RSC Advances,2,3165-3172(2012)DOI: 10.1039/c2ra01332k,査読有

[学会発表] (計 6 件)

①Hiromi Yamashita (Invite)

“Design and applications of single-site Photocatalysts” MANA/NIMS-Osaka University Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design 2013, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba(Japan),17-18 Mar.(2013)

②Hiromi Yamashita (Invite)

“Design of Super Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces Using Nanostructured Thin Film Photocatalysts”The International Symposium on Photocatalysis, Kyoto Univ.(Kyoto,Japan),19-20 Jul.(2012)

③Hiromi Yamashita, Kohsuke Mori, Takashi Kamegawa, Shusuke Okada,and Kojiro Fuku

(Invite)

“Single-site Photocatalysts Designed Using Nano-porous Materials”

The First International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion:Development of Materials and Nanomaterials, Deajeon Convention Center,(Daejeon,Korea),28-31 May(2012)

[図書] (計 1 件)

山下弘巳 (共著)、技術情報協会出版、エレクトロニクス・エネルギー分野における超撥水・超親水化技術(2012)、251-259 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：貴金属微粒子の製造方法
発明者：福康二郎、森浩亮、亀川孝、山下弘巳
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2013-026762
出願年月日：2013 年 2 月 14 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 弘巳 (YAMASHITA HIROMI)
大阪大学大学院工学研究科・教授
研究者番号：40200688

(2) 研究分担者

森 浩亮 (MORI KOHSUKE)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90423087

亀川 孝 (KAMEGAWA TAKASHI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50525136

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：