

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00836

研究課題名(和文) 遷移金属超微細ナノ粒子を内包したゼオライト触媒の開発と革新的反応の創出

研究課題名(英文) Synthesis of Zeolites including transition metal oxide nanoparticles and application for innovative catalytic reaction

研究代表者

増田 隆夫 (Masuda, Takao)

北海道大学・工学研究院・特任教授

研究者番号：20165715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属ナノ粒子を内包したゼオライト合成法の確立に成功した。ゼオライト結晶内に内包した遷移金属酸化物の粒子径制御に加え、ゼオライトの粒子径も制御可能であることを明らかにした。また、本研究で開発した合成方法により様々な遷移金属酸化物を内包できることがわかった。遷移金属酸化物をゼオライトの結晶内に内包することで、遷移金属酸化物の合一による触媒劣化を抑制することができた。本研究で合成した酸化鉄ナノ粒子内包MFI型ゼオライトは重質油のモデル物質に選定したブチルベンゼンやバイオマス由来成分の反応に用いたところ、酸化鉄触媒に比べて目的成分の選択性向上が達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属酸化物の超微細ナノ粒子を反応場とする触媒開発は、未踏の領域であり『新奇な活性種』の発現可能性を秘めている。また、遷移金属酸化物触媒の高活性化、多機能化は貴金属触媒の代替となる可能性を秘めており元素戦略の観点で重要な位置づけにある。本研究では、ゼオライト結晶内に酸化鉄をはじめとする遷移金属酸化物ナノ粒子を内包した触媒の開発に成功した。本研究を通して得られた成果は、昨今のエネルギー政策や資源政策等の多様な変化に対応可能な触媒反応プロセス等の基盤技術確立に貢献するものと期待している。

研究成果の概要(英文)：This study succeeded in preparation of zeolites including transition metal oxide nanoparticle. Not only the size of metal oxide nanoparticle in zeolite but also crystal size of zeolite including the nanoparticle can be controlled by preparation method developed in this work. In addition, the method enabled us to introduce several kinds of transition metal oxide nanoparticle in zeolite. The structure can suppress sintering of the nanoparticle under higher temperature condition. MFI-type zeolite including FeO_x nanoparticle was used for catalytic cracking of butylbenzene (model compounds of heavy oil) and for catalytic reaction of biomass derived component. The catalyst showed higher selectivity for target product as compared to the conventional FeO_x catalyst.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 ゼオライト 遷移金属酸化物 触媒反応工学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

反応活性の高い固体触媒を実現する手段として、ダンダリングボンド数の多い触媒表面の創成が挙げられる。触媒粒子径をおよそ 5~10 nm のシングルナノメートルオーダーまで微小化させ、単位質量当たりの粒子外表面積を大きくすることで、飛躍的な活性向上と新しい反応場の開発が達成されてきた。シングルナノメートルオーダーの粒子はそれ自身のポテンシャルエネルギーが高く、表面の活性が高い。その一方で、触媒粒子の合一による粒子成長が容易に生じ、活性低下が起こる。当グループでは、これまで、地殻に含まれる元素の中でも組成割合の上位に位置し安価な『鉄』に着目し、酸化鉄をベースにした触媒開発に取り組むとともにプロセス提案を実施してきた。酸化鉄触媒調製時にアルミナを微量加え、主反応場である酸化鉄の粒子径を 10 nm 以下に小さくすることで、スチームを水素源および酸化鉄の格子酸素源に利用した酸化的分解反応によりバイオマス由来の黒液からの有機化合物合成、重質油の軽質燃料油化に成功した。しかし、反応中の酸化鉄のシンタリングや構造変化による触媒の永久劣化を高度に抑制するまでには至らなかった。構造安定性が高く工業触媒としての実績が豊富なゼオライトに着目した。過熱水蒸気雰囲気下でも物理的安定性の非常に高いゼオライトの粒子内に、1~2 nm と極めて小さい粒子径の金属酸化物を形成させることが出来れば、新奇で高活性な触媒能と物理・化学的な安定性を両立した革新的触媒を創成できると考えた。

2. 研究の目的

遷移金属酸化物ナノ粒子はそれ自身が高活性であるが、1~2nm と非常に微細な粒子を均一かつ高分散に固定化させること、物理的・化学的安定性を保つことは極めて難易度が高い。本研究の目的は、未踏領域であった粒径の制御された遷移金属酸化物の超微細ナノ粒子をゼオライトの粒子内に形成することにより、これまで実現できなかった遷移金属酸化物表面に新奇な活性種を創成する点、ゼオライト特有の水熱安定性により活性種の物理的・化学的な安定性を実現する点、触媒反応工学にもとづいた触媒設計法を応用し、高活性化を可能とする触媒合成方法の開発する点にある。

3. 研究の方法

未踏領域であった粒径の制御された遷移金属酸化物の超微細ナノ粒子をゼオライトの粒子内に形成することにより、これまで実現できなかった遷移金属酸化物表面に新奇な活性種の創成、ゼオライト特有の水熱安定性により活性種の物理的・化学的な安定性の実現、触媒反応工学にもとづいた触媒設計法を応用し、高活性化を可能とする触媒合成方法の開発を実現が鍵となる。そこで、遷移金属酸化物および遷移金属酸化物を内包しているゼオライトの粒子径制御方法、本触媒を用いたモデル触媒反応による活性評価、物理的・化学的安定性評価、新しい合成技術探索の観点から研究を実施した。

4. 研究成果

本研究目的達成に向けて、遷移金属酸化物および遷移金属酸化物を内包しているゼオライトの粒子径制御方法、本触媒を用いたモデル触媒反応による活性評価、物理的・化学的安定性評価、新しい合成技術探索を行っており、その一部について紹介する。

(1) 遷移金属酸化物および遷移金属酸化物を内包しているゼオライトの粒子径制御方法

本研究開始前に実施した予備検討により、一般的な水熱合成法を応用することで MFI 型ゼオライトに酸化鉄ナノ粒子が内包された MFI 型ゼオライトの合成が可能であることを見出していた。ここではまず、開発した合成方法が多様な金属酸化物に対しても同様に应用可能であることを明らかにするため、酸化鉄を含め 6 種の遷移金属種等を対象に遷移金属酸化物を内包したゼオライトの合成を試みたところ、いずれの金属酸化物に対しても本研究で開発した合成手法によれば、内包したゼオライト触媒の合成が可能であることを見出した。

上述の通り、遷移金属酸化物ナノ粒子はそれ自身が高活性であるため、ゼオライト結晶内に内包させる酸化物の制御が求められる。そこで、酸化鉄をモデルに検討を行った。SiO₂系担体に粒子径の異なる酸化鉄ナノ粒子を形成させ、これを用いて MFI 型ゼオライトを合成した。合成したゼオライトの XRD 測定を行ったところ、目的の構造を有するゼオライトが合成できており、酸化鉄に由来する XRD パターンは検出されないことが確認できた。また、水素流通下、昇温還元操作をおこなったところ、内包させた酸化鉄ナノ粒子の粒子径によって還元温度が変化したことが確認された。このような分析結果等から、ゼオライトの結晶内に内包した酸化鉄ナノ粒子の粒子径制御が達成されたと考えている。

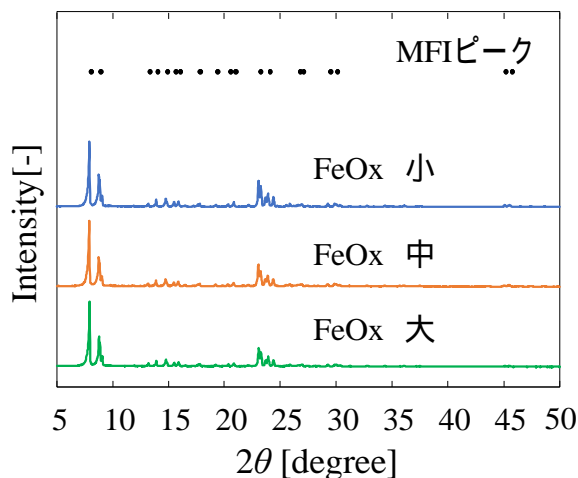


図 1：合成した酸化鉄内包 MFI 型ゼオライトの XRD パターン

本研究で開発している触媒は、遷移金属酸化物をゼオライトの結晶内に内包した構造である。ゼオライトが有する細孔の径は 1 nm 以下と炭化水素種の分子径に近い値であるため、ゼオライト触媒を用いた反応においてはゼオライト結晶内における炭化水素等分子の拡散速度が反応速度に強く影響することで反応速度の低下をまねくことが知られている。この解決方法として、当グループでも研究実績があるゼオライト粒子のナノサイズ化があげられる。本研究で対象としているような重質油やバイオマスに含まれる炭化水素の分子径は大きいことから、拡散抵抗の低減が必要である。そこで、遷移金属ナノ粒子を内包したゼオライトの粒子径制御を試みた。(4) に示すドライゲルコンバージョン法を活用することにより、遷移金属ナノ粒子を内包した粒子径が 200 nm 程度のゼオライトの合成に成功した(図 2)。

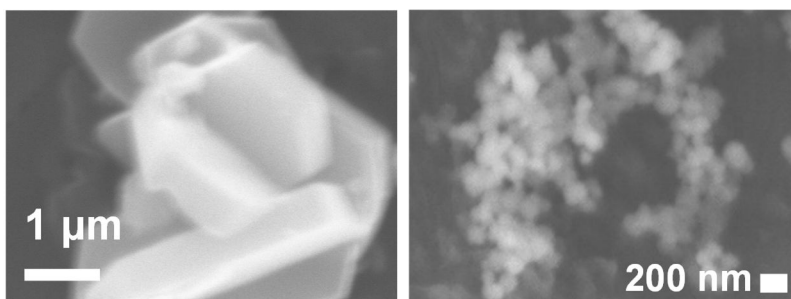


図 2：粒子径制御された遷移金属酸化物ナノ粒子の SEM 像

(2) モデル触媒反応による活性評価

重質油からのオレフィン合成を指向したアルキルベンゼンの分解反応や脱水素反応等の様々な触媒反応へ応用した。酸化鉄ナノ粒子を内包したゼオライト触媒を用いたブチルベンゼンの分解反応について紹介する。酸化鉄ナノ粒子を内包した MFI 型ゼオライトを用いた反応をおこなったところ、生成物にベンゼンとオレフィンが得られた。通常の MFI 型ゼオライトを用いてブチルベンゼンの分解反応を行うと、オレフィンに加えてパラフィンが多く生成した。また MFI 型のゼオライトに酸化鉄を担持した触媒では、酸化反応が進行し二酸化炭素が多く生成したことから、この反応結果は本触媒の特長によるものと考えている。また、(1) で調製した粒子径の異なる酸化鉄ナノ粒子を内包した MFI 型ゼオライトを用いて同様の反応を行ったところ、MFI 型ゼオライトに内包した酸化鉄ナノ粒子の粒子径が小さくなるほど反応活性が向上することが確認され、当初想定した反応結果が得られた。

また、最も高い活性を示した酸化鉄ナノ粒子を内包した MFI 型ゼオライトを用いてブチルベンゼンの接触分解反応の速度論解析を行った。求めた反応速度定数のアレニウスプロットから活性化エネルギーを算出したところ、炭化水素の分解反応で得られる活性化エネルギーよりも低い値が得られた。このことから本触媒を用いたブチルベンゼンの分解反応は拡散律速となっていることが示唆された。

(3) 物理的・化学的安定性評価

遷移金属酸化物ナノ粒子は、高温下で金属酸化物の合一が起こり活性の低下につながる。遷移金属酸化物ナノ粒子をゼオライト結晶内に内包させることにより、高温下においても金属の凝集が抑制されると考えられる。ゼオライトに内包された遷移金属種の安定性を評価するため、水素流通下における遷移金属の昇温還元 (H_2 -TPR) と酸化処理を繰り返し行った。図 3 は酸化鉄ナノ粒子を内包した MFI 型ゼオライトの H_2 -TPR 測定結果を示す。 H_2 -TPR (650 まで昇温) と酸

化処理を繰り返して行ったところ、酸化鉄ナノ粒子を内包した MFI 型ゼオライトの水素還元温度は処理回数に依らずほとんど等しいことが確認された。一方、酸化鉄のみの場合には還元温度は高温側にシフトした。従って、遷移金属酸化物のナノ粒子をゼオライトの結晶に内包させることで当初より想定した金属酸化物の合一による触媒劣化が抑制されることを確認することができた。

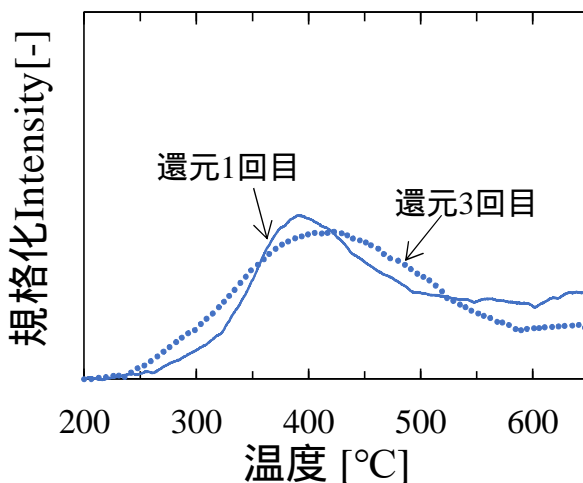


図 3：酸化鉄内包 MFI 型ゼオライトの昇温還元プロファイル

(4) 新しい合成技術探索

遷移金属酸化物を内包したゼオライトの合成には水熱合成法を応用してきたが、将来的な社会実装に向けた大量合成、廃液量の低減、合成方法の多様化等の観点から、水熱合成法以外の合成方法を検討した。ゼオライト合成方法の一つとしてよく知られるドライゲルコンバージョン法の応用を検討した。遷移金属酸化物を含むドライゲルを調製し、ゼオライトを合成することに成功した。上述の通り、ゼオライトの粒子径が異なる遷移金属酸化物内包ゼオライトを合成することにも成功し、反応実験を行ったところゼオライトをナノサイズ化することで反応活性の向上が確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川琢也, 岩内晴規, 中坂佑太, 福嶋將行, 増田隆夫
2. 発表標題 酸化鉄ナノ粒子を内包したシリカライトによる分解軽質油からの基礎化学品合成
3. 学会等名 石油学会第62回年回（第68回研究発表会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 合成ガスの製造装置および合成ガスの製造方法	発明者 馬場祐一郎、福嶋將行、増田隆夫、中坂佑太、吉川琢也、他	権利者 古河電気工業株式会社、国立大学法人北海道大
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-147387	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 合成ガス製造用触媒構造体、合成ガス製造装置および合成ガス製造用触媒構造体の製造方法	発明者 馬場祐一郎、福嶋將行、増田隆夫、中坂佑太、吉川琢也、他	権利者 古河電気工業株式会社、国立大学法人北海道大
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-095652	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 機能性構造体の前駆体および機能性構造体	発明者 西井麻衣、福嶋將行、増田隆夫、中坂佑太、吉川琢也、他	権利者 国立大学法人北海道大学、古河電気工業株式会
産業財産権の種類、番号 特許、JP2019047294	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 機能性構造体	発明者 西井麻衣、福嶋將行、増田隆夫、中坂佑太、吉川琢也、他	権利者 国立大学法人北海道大学、古河電気工業株式会
産業財産権の種類、番号 特許、JP2019047292	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉川 琢也 (Yoshikawa Takuya) (20713267)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	中坂 佑太 (Nakasaka Yuta) (30629548)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関