

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05154

研究課題名（和文）遷移金属類の単核サイトに基づく新奇な触媒機能を有するゼオライト触媒の創製

研究課題名（英文）Development of zeolite having specific catalysis provided by transition metal single site

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属元素をゼオライト中に単原子状に高分散させることで、特異な反応特性を持つ触媒の開発を目的とした。亜鉛を単原子状に高分散させたゼオライトの合成手法を開発した。亜鉛含有ゼオライトに白金を複合させた触媒は、アルカンの脱水素および脱水素環化に高い反応活性を示した。さらに、本開発触媒では、炭化水素の骨格変換、分解、重合を抑制でき、原料アルカンの炭素数を維持したままオレフィンや芳香族化合物を選択的に合成できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、金属元素を単原子状でゼオライト中に導入する手法を開発した。この手法により、ゼオライト中への導入が困難な遷移金属類を、直接かつ高含有量でも導入でき、また、多様な金属元素に適用できることから、遷移金属類由来の特異な物性をゼオライトに付与できるようになった。特に、開発ゼオライトに貴金属を複合させることで、炭化水素の炭素数を保持したまま、選択的に脱水素・脱水素環化を起こせることから、様々な炭素資源を対象として、炭素の無駄がなく、化学品原料への高付加価値化の達成が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, novel catalysts with specific catalysis have been synthesized by highly dispersing single metal atoms in zeolite to apply them to the dehydrogenation and dehydrocyclization of alkanes for providing olefins and aromatic compounds. The Zn-containing zeolite was successfully synthesized through the heating of the starting gel of zeolite at low temperatures followed by the hydrothermal synthesis. The catalyst synthesized by dispersing Pt on Zn-containing zeolite exhibited much high catalytic activities for the dehydrogenation and dehydrocyclization of alkanes. Furthermore, the synthesized catalyst suppressed the isomerization, cracking, and oligomerization of hydrocarbons including alkanes and products owing to no strong Bronsted acid site, leading to selectively producing olefins and aromatic compounds with the same carbon numbers as those of the starting alkanes.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト 単核サイト 脱水素反応 脱水素環化 金属複合体 アルカン

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトはSiO₄ユニットが規則的に配列した結晶で、ゼオライト中のSiを部分的にAlやTiなどの金属元素で置換することができる。ゼオライト骨格に導入された金属は単核状態で、異原子配列(Si-O-M-O-Si)を形成することになり、骨格中の電荷の分布や幾何構造に歪みを生じ、通常金属酸化物などの多核状態での配列(M-O-M)とは異なる電荷状態を作ることによって、例えば、金属が電子受容サイト、隣接酸素が電子供与サイトとして働くことができ(図1)、新奇な化学特性・触媒反応性が発現すると想起される。

このため、多様な酸化数を示す遷移金属類をゼオライト骨格中に導入して、金属の単核サイト(異原子配列)を形成できれば、骨格の電荷状態や幾何構造を様々に変えることができ、新奇な化学特性・触媒機能の創出および物性・機能の制御が可能になると考えた。一方、遷移金属類を導入したゼオライトの結晶化は困難とされ、合成は限定的であることから、遷移金属類で単核サイトをもつゼオライトの直接的な合成法を確立することで、ゼオライトに付与できる物性の種類を拡張できる。そして、金属の単核サイトが創出する特異性を解明することで、ゼオライトの物性を制御でき、触媒を始めとした応用可能な分野を広げることができる。さらに、単核サイトで発現する特異な化学反応性に着目し、異種金属の化合物を単核サイト上で選択的に反応させることで、位置選択的に異種金属をゼオライト中の金属と複合できると考える。この複合では、複数の金属種間での協働作用の発現に加え、単核サイトの物性による複合金属種のクラスター化の制御なども可能とし、新奇な複合機能を持つゼオライトの創製が期待される。

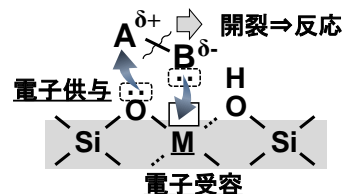


図1 単核サイトでの協働作用

2. 研究の目的

ゼオライト中では、どのような単核サイトが特異な構造や物性を創出して、どのようにして新奇な触媒機能が発現するかが不明である。多様な電荷を示す遷移金属類の単核サイトをゼオライト骨格中に形成し、特に骨格構造・電子状態・酸塩基性の分析を通じて、触媒性能との相関関係を明確にし、さらに、従来の触媒と比較することで、金属の単核サイト由来の新奇な物性・機能を解明できると考えた。このため、本研究では、ゼオライト骨格中に遷移金属類を直接導入することで、金属の単核サイトを形成して、その単核サイトに由来して発現する新奇な物性・触媒機能の解明を目的とした。このために、ゼオライト骨格パーツと遷移金属類の連結を発展させたゼオライト合成法を確立させ、さらに、異種金属での単核サイトを含む骨格パーツの形成と続く連結により単核サイトの複合化を検討する。また、ゼオライト中では単核サイトのみが特異な反応性を持つことから、異種金属を単核サイト上で反応させることで、位置選択的な異種金属同士の複合化を行う。そして、金属サイトの電荷状態などの物性を分光学的に解析し、単核に由来する物性と触媒機能の関連性を解明する。

3. 研究の方法

(1) 塩基性有機化合物を含む水溶液中、シリカ源(有機シラン化合物や非晶質シリカなど)の縮合によりゼオライト骨格パーツを形成させ、グリコールを配位させた金属イオンと骨格パーツの末端基で配位子交換を行い、金属イオンと骨格パーツを連結させ、水熱合成で結晶化する。

(2) 異なる金属種を用いて、金属イオンと骨格パーツの連結を、それぞれの金属種で行い、混合後に水熱合成を通じてゼオライトへ結晶化させ、異種金属のゼオライト中への同時導入を行う。また、単一の金属種を用いて合成したゼオライトを、異なる金属種を含む水溶液に含浸させ、さらに、還元により金属同士を複合化させる。

(3) 合成したゼオライトは、構造、金属の電荷状態、酸塩基性について、各種分光装置を用いて分析を行い、合成条件によるゼオライトおよび金属複合体の物性への影響を評価する。また、合成触媒を用いて、アルカンの脱水素反応および脱水素環化反応を行い、触媒活性と生成物の種類から、脱水素および環化過程に着目して触媒性能を評価する。原料アルカンの炭素数や立体構造が反応過程や生成物に及ぼす影響を検討する。

4. 研究成果

遷移金属類の元素の中で、特に高い脱水素能力を持つ Zn を対象金属として、ゼオライト中に高分散させたゼオライト触媒の合成を行った。ゼオライト中への Zn の導入においては、ゼオライト合成原料に Zn を混合する前に、シリカ源と有機構造規定剤（塩基性有機化合物）の混合水溶液を加熱して予備的に反応を起こしておくことが重要になる。このため、加熱温度を 60℃ から 80℃ の間で変化させ、また、時間を 6 時間から 48 時間の間で変化させて、結晶化への影響を検討した。いずれの条件でも、Zn を導入したゼオライトを直接合成できた。合成ゼオライトの粒子サイズに極端な違いは見られなかったが、予備加熱の温度が低いほど、また、時間が短いほどゼオライト粒子が大きくなる傾向が見られた（図 2）。

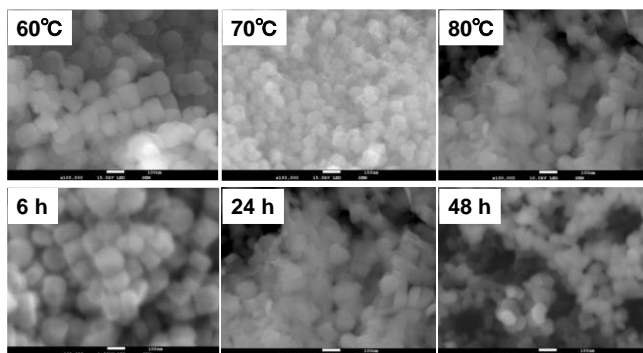


図2 予備加熱の粒子サイズへの影響
(上:24 hでの温度変化, 下:80℃での時間変化)

条件を変えて結晶化したゼオライトを *n*-ブタンの脱水素反応に応用したところ、いずれの合成ゼオライトでも、一段脱水素で得られるブテン類（1-ブテン、2-ブテンなど）と二段脱水素で得られる 1,3-ブタジエンが主生成物として得られた。生成物分布において、予備加熱の温度が低いほど、また、時間が短いほど脱水素の進行が見られた。通常、触媒粒子の表面で反応が進行することから、粒子が微小になるほど、触媒反応は効率的に進む。本結果は、通常とは逆に、粒子が大きいほど脱水素が進行した。予備加熱はゼオライトの骨格パーツの形成や金属イオンの取り込みに影響すると考えられ、予備加熱の条件が Zn の骨格内での結合状態に影響を与えたと推測される。このことは、ゼオライト原料の予備加熱が、脱水素反応における触媒性能の制御に重要な因子になることを示している。

ゼオライト触媒に、脱水素能を持つ貴金属元素をさらに複合させることで、触媒が持つ脱水素能の向上を検討した。Zn 含有ゼオライトに Pt を複合させることで、*n*-ブタンの脱水素反応活性が劇的に向上して、1,3-ブタジエンおよびブテン類の収率の向上および触媒寿命の向上（耐久性の向上）が見られた（図 3）。さらに、*n*-ブタンの脱水素反応において、水蒸気を混合させて触媒の水熱安定性を調べたところ、Zn 含有ゼオライトの場合、反応開始後すぐに急激な反応活性の低下が見られたが、Pt を複合させることで、反応活性の低下が抑えられた。このことから、Pt とゼオライト中の Zn が複合することで、耐久性の高い反応活性点が構築されると考えられる。

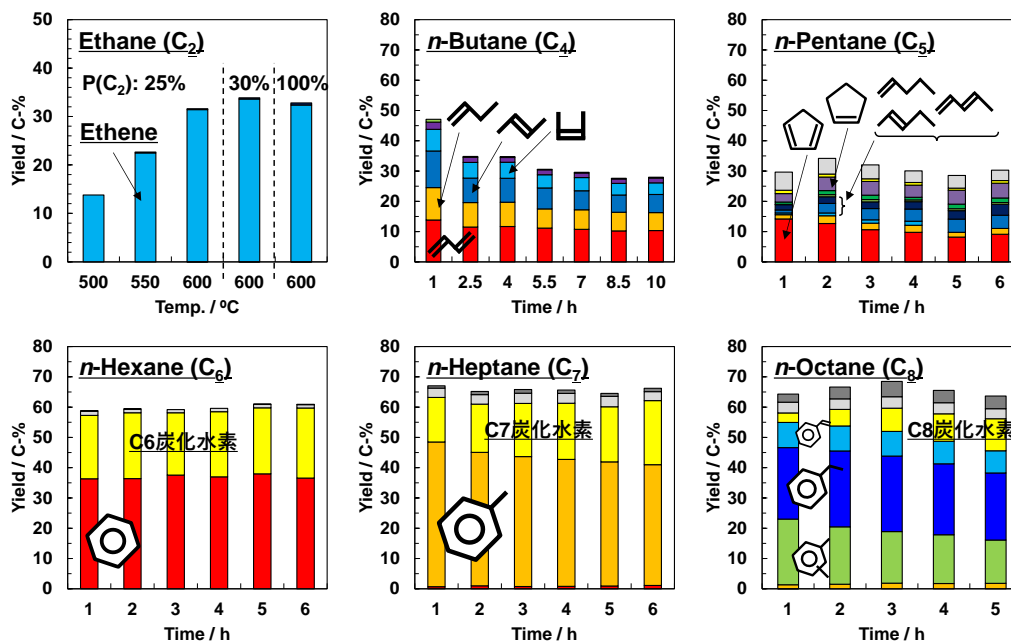


図3 炭素数の異なるアルカンの脱水素・脱水素環化反応

金属と触媒性能の関係性を検討するために、金属を含有しないゼオライトに Pt のみを担持した触媒、また、Pt と Zn を共担持した触媒を用いて触媒性能を比較したところ、いずれの触媒も、Zn 含有ゼオライトよりも低い触媒性能を示した。このことから、ゼオライト中に導入された Zn 種が脱水素活性を示し、さらに Pt との複合が、高い脱水素活性の発現に重要であることが示された。各種分析から、複合した Pt は、粒子状に凝集せず、ゼオライト上に高分散している

ることが判明した。また、触媒は水素還元により反応活性が発現する。X線を用いた分析から、還元温度の上昇とともに、PtとZnがともに還元状態（電子が多くなる）になり、脱水素活性が向上する傾向が見られた。一方、より高温ではZnが還元されて、大部分が触媒から揮散してしまい、触媒性能を低下させる結果になった。このように、①ゼオライト中に高分散状態で導入されたZnが脱水素活性を示して、②ゼオライト中のZnとPtの複合により高い脱水素活性および耐久性を示すことから、新奇な触媒性能を示すゼオライト触媒の開発には、遷移金属類のゼオライトへの導入と異種金属との複合が重要となることが分かる。

また、反応原料に*n*-ブタンと同様な分子構造を持つイソペンタンを用いて、Ptを複合したZn含有ゼオライトの脱水素反応における触媒性能を評価した。イソペンタンの一段脱水素で生成するオレフィン類（2-メチル-2-ブテンなど）および二段脱水素で生成するイソプレンが直接的に主生成物として得られた。開発触媒は、強いブレンステッド酸点を持たないことから、炭化水素の異性化、分解、重合などの分子の骨格構造や炭素数を変化させる副反応が抑制され、原料アルカンの炭素数を維持したまま、単純な脱水素反応を優先的に進行させることが判明した。

触媒反応の原料として*n*-ペンタンを用いて、脱水素反応における触媒性能を検討した（図3）。*n*-ペンタンからは、シクロペンタジエンが主生成物として得られ、次いで直鎖のオレフィン類（2-ペンテン、ピペリレンなど）が高収率で得られた。一方、炭素数が5で、分岐した化合物（2-メチル-2-ブテン、イソプレンなど）、分解や重合を経た化合物の収率は少なく、直鎖のアルカンを用いても、原料の炭素数を維持した脱水素反応が優先的な反応となる。また、炭素数が5の直鎖である*n*-ペンタンからは環状化合物が見られなかったことから、また、炭素数が5の環状化合物は安定に存在できるが、炭素数が4以下の環状化合物が非常に不安定であることから、開発触媒は脱水素した炭素鎖の構造を変えずにそのまま環化できることを示している。炭素数がより少ないアルカンである、エタンやプロパンを原料に用いて脱水素反応を行うと、それぞれエチレンおよびプロピレンが選択的に生成して、重合の結果として生成した環状化合物以外は、環状化合物の生成が見られなかったことから、炭素数が5以上の直鎖を持つ炭化水素では、脱水素と続く環化が進行して、炭素が4以下の場合では、脱水素のみが起きることが分かる（図3）。

n-ペンタンからシクロペンタジエンの生成における触媒の役割を検討するために、変換過程での生成が予想される各種の化合物を原料として触媒反応を行った。結果、*n*-ペンタンの脱水素でペンテン類が生成、さらなる脱水素でペンタジエンが生成、続いて環化を経てシクロペンテンが生成、さらなる脱水素を経て最終的にシクロペンタジエンが生成する一連の過程を経ること、そして、環化の過程で障壁が高くなることを見出した（図4）。開発触媒は高い脱水素活性を示すことから、特にオレフィン類の脱水素は迅速に進む一方、シクロペンタジエンまで反応を進ませるためには、炭素-炭素の結合形成が必要な環化過程に対して、炭素-炭素の結合形成を促す機能をゼオライト触媒に付与する必要がある。逆に、炭素-炭素の結合形成を阻害して、環化に対する反応活性を抑えることができれば、ペンタジエンを選択的に高収率で合成できるようになる。多段階の複数の反応に適用できるゼオライト触媒においては、触媒が持つ一つの機能を制御することで、生成物の分布を任意に（市場での需給傾向に合わせて）制御できるようになると考える。

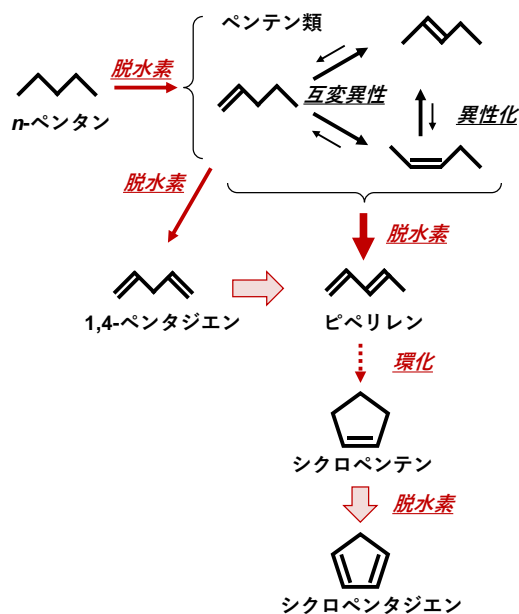


図4 *n*-ペンタンの脱水素・脱水素環化過程

さらに、触媒反応の原料として用いるアルカンの炭素数を増加させて、分子構造による生成物分布への影響を検討した（図3）。炭素数が6である*n*-ヘキサンからはベンゼンが、炭素数が7である*n*-ヘプタンからはトルエンが、炭素数が8である*n*-オクタンからはキシレンとエチルベンゼン（およびスチレン）が選択的に生成した。一方、異性化、分解、重合などの副反応は抑制されていたことから、芳香族化合物は炭化水素の分解と重合の一般的な過程を経て生成されるのではなく、炭素数が6以上の直鎖では、脱水素と続く環化を経て、ベンゼン環を優先的に形成できることを見出した。また、シクロヘプタンやシクロオクタンなど、6員環構造ではない環状化合物は得られなかったことから、直鎖の末端炭素同士の結合で環化が進むのではなく、安定なベンゼン環を形成できるように脱水素環化が進行することが分かる。金属を含まないゼオライトにPtのみまたはPtとZnを担持した触媒、ゼオライト中の金属がNiやCoでは、開発触媒が示したアルカンの脱水素環化は進行せず、また、ゼオライト中の金属がAlやGaでは強いブレンステッド酸点が発現するため炭化水素の分解が優勢となった。

さらに、炭素数が8である炭化水素の脱水素環化における触媒の役割を検討するために、各種

の炭素数が8である化合物を原料として触媒反応を行った (図5)。環状アルカンである1,2-ジメチルシクロヘキサンからは *o*-キシレンが, エチルシクロヘキサンからはエチルベンゼンが生成して, また, *o*-キシレンから *m*-キシレンへの変換のような芳香族化合物の異性化は起こらなかった。このように, 環状アルカンからは, 分子の骨格構造を維持したまま芳香族化合物に変換することが分かった。1-オクテン, 2-オクテンの直鎖のオレフィン類からは, *n*-オクタンと同様な生成物分布が示された。一方, 2-メチルヘプタンのような分岐アルカンを原料に用いると, 脱水素活性は顕著に低下し, また, 生成した芳香族化合物は, 炭素鎖の単純な環化を経てできる分子構造とは異なっていた。さらに, 2,3-ジメチルヘキサンのように分岐数が多くなるにつれて脱水素活性の低下が見られた。開発触媒を用いた場合, 一般的な芳香族化合物の生成過程とは異なり, 分解・重合を伴わないため, 通常の実験傾向とは逆に, 直鎖のアルカンの方が嵩高い分岐したアルカンよりも反応活性が高くなったと考えられる。

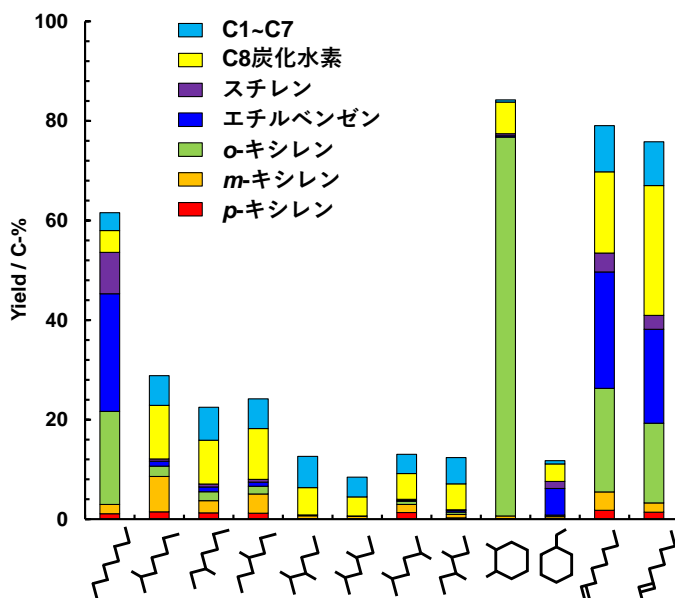


図5 構造の異なるC8炭化水素の脱水素・脱水素環化反応

全体を通して, ゼオライト原料の予備加熱と水熱合成を組み合わせることで, 各種の遷移金属類を含有したゼオライトの直接合成に成功した。中でも, Zn 含有ゼオライトはブレンステッド酸点を有さないことから, 炭化水素の骨格異性化や分解, 重合反応を抑制でき, アルカンの脱水素反応を選択的に進行させることを見出した。これにより, Zn 含有ゼオライトが固体触媒として有用であること, そして, ゼオライト触媒が脱水素反応 (酸化還元反応) に応用可能であること (適用可能な化学反応の拡張) を示した。さらに, Pt の複合により, 脱水素の反応活性の大幅な向上および耐久性の向上が達成され, ゼオライトを基盤とすることで, 高い触媒活性を示す金属複合体の構築手法を提示することができた。

脱水素反応における傾向は, 炭素数を変えた直鎖のアルカンを原料として, 炭素数8の *n*-オクタンまで見られ, 原料の分子構造を維持したまま選択的に脱水素が進行する。炭素数が5以上では, 脱水素反応と環化が連続的に進行して, 炭素数が5の場合はシクロペンタジエンが, 炭素数が6以上ではベンゼン環を1つ持つ芳香族化合物が生成することを見出した。ゼオライトを基盤として, 高分散でゼオライト中に導入した金属と異種金属とで金属複合体を構築することで, 付加価値の低いアルカンを, 炭素数を保持したまま, 化学品原料として需要が高く, 付加価値のより高いオレフィン類や芳香族化合物に直接的に変換できることから, 開発触媒を応用することで, 化石資源に加え, バイオマスを含めた各種の炭素資源の有効活用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 IMAI Hiroyuki, TAKADA Maika, IKE Yuki	4. 巻 64
2. 論文標題 Synthesis of Zeolite Catalysts Containing Zn and Ga for Aromatization of <i>i</i>&n</n>&i</i>Hexane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 293 ~ 301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.64.293	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Imai Hiroyuki, Abe Miku, Terasaka Kazusa, Yamazaki Hiroshi, Osuga Ryota, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 197
2. 論文標題 Hydroconversion of methyl laurate over beta-zeolite-supported Ni?Mo catalysts: Effect of acid and base treatments of beta zeolite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fuel Processing Technology	6. 最初と最後の頁 106182 ~ 106182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuproc.2019.106182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hiroyuki Imai, Ryu Noguchi, Natsuki Etane
2. 発表標題 Aromatization of hydrocarbons over metal-containing zeolite
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今井裕之, 野口琉, 江種菜月, 大嶋章裕
2. 発表標題 金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素・脱水素環化
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今井裕之, 野口琉, 江種菜月
2. 発表標題 金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素環化
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井裕之, 野口琉, 江種菜月
2. 発表標題 アルカンの脱水素環化による芳香族化合物の直接合成
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今井裕之, 高田舞香, 池祐樹
2. 発表標題 金属含有ゼオライトによるアルカンの芳香族化合物への転換
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井裕之, 高田舞香, 池祐樹
2. 発表標題 金属含有ゼオライトによるアルカンから芳香族化合物の生成
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井裕之, 池祐樹, 梅宮陽子, 黎曉紅
2. 発表標題 金属含有ゼオライトのブタジエン合成への応用
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井裕之, 寺坂一沙, 加藤政也, 黎曉紅
2. 発表標題 遷移金属類含有ゼオライト触媒によるブタジエン直接合成
3. 学会等名 第68回石油学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井裕之, 池祐樹, 寺坂一沙
2. 発表標題 金属含有ゼオライトを固体触媒として用いたブタジエン製造
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井裕之
2. 発表標題 金属含有ゼオライトを触媒としたブタジエン合成
3. 学会等名 第26回規則性多孔体セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 芳香族炭化水素の製造方法	発明者 今井裕之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-070214	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------