

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760601

研究課題名（和文） 強塩基特性を示す多孔性固体触媒の開発

研究課題名（英文） Development of porous solid catalysts with strong basicity

研究代表者

池上 啓太（IKEUE KEITA）

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60372786

研究成果の概要（和文）：クラーク数上位の元素である K および Fe から主に構成される複合酸化物系固体塩基物質の合成を検討した。その中で K-Fe-Mn 系複合酸化物は、トリグリセリドの一つであるトリアセチンのトランスエステル交換反応に対して、既存の CaO と比較して高い活性と安定性を示した。さらに錯体重合法を適用し、高面積化することにより飛躍的な活性向上が見られた。錯体重合法により形態制御した K-Fe-Mn 系複合酸化物は、エネルギーと資源投入をミニマム化したバイオディーゼル製造用触媒として有望であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：We synthesized various mixed oxide solid base materials containing of K and Fe which are elements with high Clarke number. Among them, K-Fe-Mn mixed oxide showed high catalytic activity for transesterification of triacetin, which is one of triglyceride, with methanol than CaO as a conventional solid base. Moreover, we achieved the synthesis of K-Fe-Mn mixed oxide with high BET surface by a polymerized complex method. Its catalytic activity was significantly improved. Therefore, K-Fe-Mn mixed oxide is found to be candidate solid base catalyst for biodiesel fuel production.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・バイオディーゼル燃料・環境材料・固体塩基・多孔体

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能な循環型社会の構築および地球温暖化の抑制の観点から、バイオディーゼル燃料の製造・利用が注目されている。バイオディーゼル燃料は、通常、(廃)食用油等に含まれる脂肪酸トリグリセリドとメタノールなどの短鎖アルコールとのエステル交換反応によって合成される。現行のバイオディー

ゼル燃料製造にはアルカリ触媒法が主流であるが、①反応後、生成物へのアルカリ混入が避けられず、中和処理が必要、②触媒の分離回収が困難で再利用性に乏しい、③水や遊離脂肪酸の存在によりケン化反応が起こりやすく、その抑制処理が必要、などの問題が指摘されている。それらは製造コスト高や新たな環境負荷の要因となる。これに対して、

固体触媒は、上記問題を回避でき、より安価な製造プロセスを構築できる可能性をもっており注目されている。固体塩基としてよく知られている CaO は、資源的にも豊富で、ハンドリング性に優れ、高い塩基触媒特性を示す。しかし、大気中では安定な炭酸塩を形成しやすく、触媒として利用するためには、900 °C 以上の加熱処理による活性化が必要である。また、反応中にアルコールと反応することにより Ca アルコキシド種を生成し、不活性化を引き起こしやすい。CaO 以外の固体塩基触媒として、MgO, KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ハイドロタルサイト, アルカリ土類金属酸化物(SrO, BaO)などが検討されてきたが、いずれも CaO を凌ぐ活性を示す固体塩基触媒は数少なかった。

我々はアルカリ金属と Fe から構成される酸化物系 CO<sub>2</sub> 吸蔵材料の開発を通して、水蒸気存在下、室温において CO<sub>2</sub> が高効率に吸蔵される固体塩基材料の設計を確立してきた。なかでも K-Fe-O 系酸化物は、資源性の高い元素から構成され、高い塩基性を有することから、低コストでかつ高性能な固体塩基触媒材料として有望である。本系は組成と結晶構造を制御することにより、高い塩基特性を維持した状態で、安定な表面炭酸塩種形成の抑制が可能である特徴を有する。これは上記安定種を高温焼成(900 °C 以上)により除去し活性化が必要な CaO などの既存固体塩基とは異なる点である。

## 2. 研究の目的

均一系触媒に匹敵する反応速度を実現するためには、塩基性に依存するだけでなく、固体構造と表面反応性の精密設計が求められる。本研究では、アルカリ金属-遷移金属系酸化物の形態制御により、広大な反応界面と基質収容細孔を発生させ、固液界面での反応速度促進を目指す。再利用性に優れ、加熱活性化処理が不要な固体塩基を設計し、資源とエネルギーのミニマム化したバイオディーゼル燃料製造用触媒の構築を検討した。

## 3. 研究の方法

K-Fe 系複合酸化物は固相反応法および錯体重合法により合成した。固相反応法試料は、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1:6 で混合し、900 °C で仮焼成後、1200 °C で焼成することにより合成した。KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub> は Fe/Mn=10 になるように Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を上記混合物に加え、KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub> と同様な焼成条件で合成した。錯体重合法試料は、以下の手順で合成した。Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O と Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O を 50 mL のイオン交換水に溶解し、25%アンモニア水を滴下して得られた水酸化物沈殿を遠心分離し、イオン交換水で数回洗浄した。得られた沈殿をクエン酸水溶液に 60 °C で溶解させた

後、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、安息香酸、エチレングリコールを加え、攪拌下、60 °C で水分を蒸発させゲル化させた。得られたゲルを 180 °C で加熱して固化した後、450 °C で 5 h 焼成した。さらに 900 °C で 5 h 焼成することにより KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub> を得た。キャラクタリゼーションには、XRD, XRF, N<sub>2</sub> 吸着等温線, SEM, CO<sub>2</sub>-TPD, FT-IR, XPS を用いた。触媒特性はトリアセチンのメタノールによるトランスエステル交換反応によって評価した。触媒 0.05 g、トリアセチン 40 mmol、メタノール 240 mmol を反応セルにいれ、60 °C で 3~30 min 反応させた。触媒を分離し、反応溶液に内部標準としてトルエンを加え、生成物を GC で定量した。

## 4. 研究成果

### (1) K-Fe 系複合酸化物の結晶構造

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1:6 で混合し、900 °C で仮焼成後、1200 °C で焼成することにより単一相の KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub> が得られた。KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub> は [KO]<sup>-</sup> 層と [Fe<sub>11</sub>O<sub>16</sub>]<sup>+</sup> 層からなる β-ferrite 型酸化物である (Fig. 1)。この構造は Fe の一部を Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn に置換後も維持された (Fig. 2)。しかしながら、Cu 置換試料は、他とは異なり回折線強度が強く、大きな粒成長を引き起こしていると考えられる。また、Co および Ni 置換試料では、KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub> 相とは異なる結晶相も認められた。

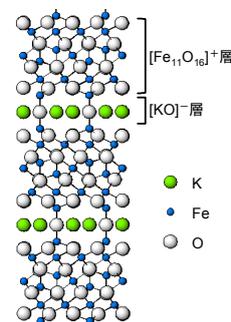


Fig. 1 Crystal structure of KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub>.

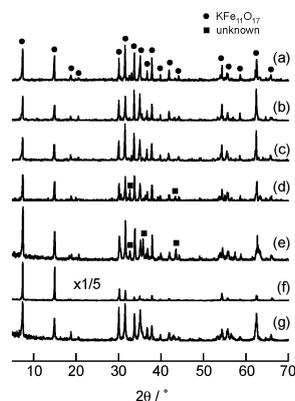


Fig. 2 XRD patterns of (a) KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, (b) KFe<sub>10</sub>MgO<sub>17</sub>, (c) KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>, (d) KFe<sub>10</sub>CoO<sub>17</sub>, (e) KFe<sub>10</sub>NiO<sub>17</sub>, (f) KFe<sub>10</sub>CuO<sub>17</sub>, and (g) KFe<sub>10</sub>ZnO<sub>17</sub>.

(2) トリアセチンのトランスエステル交換反応特性

Fig. 3 に Fe の一部を各種金属で置換した K-Fe 系複合酸化物( $KFe_{10}MO_{17}$ ( $M=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ))のトリアセチンのトランスエステル交換反応結果を示す。Cu 置換試料は  $KFe_{11}O_{17}$  よりも低活性であった。これは大きな粒成長による著しい表面積の低下が要因と考えられる。Mg, Mn, Co, Ni, Zn で置換した試料では、未置換試料と比べて活性が向上し、Mn 置換試料が最も高い活性を示した。また、Mn 置換試料を最適化するために Mn 含有量依存性を調べた(Fig. 4)。 $x=0.5$  以下では、ほぼ同程度の活性を示したが、0.5 以上では酢酸メチル収率が増加し、 $x=1$  で最大値を示し

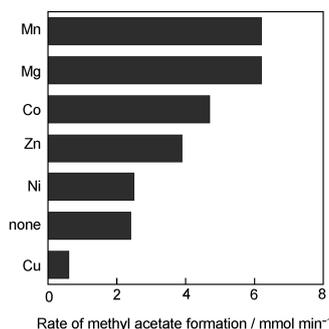


Fig. 3 Catalytic activity for transesterification of triacetin with methanol of  $KFe_{11-x}M_xO_{17}$  (M=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn).

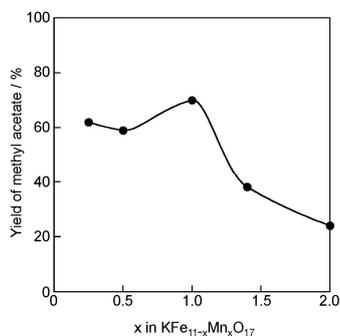


Fig. 4 Dependence of catalytic activity of  $KFe_{11-x}Mn_xO_{17}$  on Mn content.

た。よって  $KFe_{10}MnO_{17}$  を最適組成とした。さらに、 $KFe_{10}MnO_{17}$  の触媒活性を他の酸化物系固体塩基と比較した(Fig. 5)。 $KFe_{10}MnO_{17}$  の触媒活性は既存の固体塩基触媒である CaO や  $KF/Al_2O_3$  よりも高いことがわかった。また、 $KFe_{11}O_{17}$  と同じ結晶構造を有する  $NaAl_{11}O_{17}$  よりも高い活性を示した。Fig. 6 に  $KFe_{10}MnO_{17}$  と CaO の反応温度依存性を示す。CaO は反応温度が 45 °C および 35 °C で活性が大きく低下した。これに対して  $KFe_{10}MnO_{17}$  は CaO に比べて室温での活性低下が小さく、低温作動性に優れていることがわかった。

これら触媒活性の違いを検討するために、各触媒の塩基特性を  $CO_2$  昇温脱離法

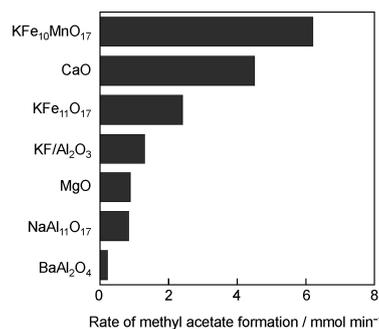


Fig. 5 Catalytic activity for transesterification of triacetin with methanol over various solid base.

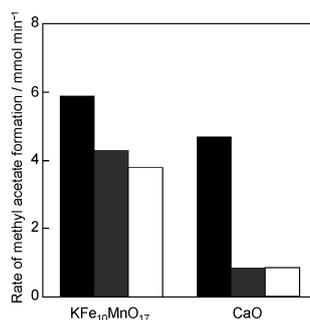


Fig. 6 Temperature dependence of catalytic activity of  $KFe_{10}MnO_{17}$  and CaO.

( $CO_2$ -TPD)により調べた。Table 1 に最も高活性を示した  $KFe_{10}MnO_{17}$  と既存の固体塩基触媒である  $KF/Al_2O_3$  と CaO との比較を示す。K-Fe 系複合酸化物では、130 °C 付近および 380 °C 以上に 2 種類の  $CO_2$  脱離ピークが観測された。これに対して、 $KF/Al_2O_3$  は 110 °C 付近、CaO は 620 °C 付近にのみ  $CO_2$  脱離ピークを示した。これらのピーク温度から塩基強度は  $CaO > KFe_{11}O_{17} > KFe_{10}MnO_{17} > KF/Al_2O_3$  の順に高いと示唆される。また、 $CO_2$  吸着量から求めた総塩基量は  $KFe_{10}MnO_{17}$  が最も多いことがわかった。

Table 1  $CO_2$  desorption temperature and  $CO_2$  adsorption obtained from  $CO_2$ -TPD

catalyst	$CO_2$ desorption temp. / °C	$CO_2$ adsorption / $\mu mol g^{-1}$
$KFe_{11}O_{17}$	130	57.7
	470	33.7
$KFe_{10}MnO_{17}$	130	190
	380	9.0
$KF/Al_2O_3$	110	68.4
CaO	620	47.1

$CO_2$ -TPD was measured after adsorption of  $CO_2$  at room temperature for 30 min.

以上の結果より、反応性の違いを以下のように考察した。本反応では、塩基点にメタノールが吸着することによりメトキシ基が形成され、この吸着種とトリアセチンとの逐次反応によって反応が進行する。塩基点量は本反応の中間体であるメトキシド基生成量に対応すると考えられる。 $KFe_{10}MnO_{17}$  では、

Mn 置換により塩基量が増加し、メトキシ基生成量の増加をもたらしたために高活性を示したと考えられる。これに対して、CaO は副生成物であるグリセロールとの反応によって弱塩基性のカルシウムジグリセロキシドへと変化することが知られている。このカルシウムジグリセロキシドはメトキシ基よりも反応性に富むために、塩基量が少ないにもかかわらず高い活性を示したと推定される。

触媒の安定性を調べるために再利用試験を検討した(Fig. 7)。KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub>は、2回目の反応で収率が20%低下したが、Mn置換後は、KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub>に比べて2回目の収率の大幅な低下は見られず、Mn置換により再利用性が向上することがわかった。

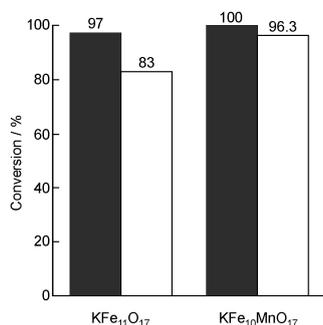


Fig. 7 The reuse test of KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub> and KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>.

### (3) KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>の高表面積化

Mn置換試料は、トリアセチンのトランスエステル交換反応に対して高い活性を示したが、表面積は1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>以下と低い。より高表面積な KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>を得るために、錯体重合法による合成を検討した。固相反応法による合成では、1200 °Cの焼成が必要であるが、錯体重合法では、800 °Cの焼成により Mn置換試料が得られた。Fig. 8 に錯体重合法で合成した試料の SEM 像を示す。固相反応法で合成した試料は、粒子径が約1 μmの板状結晶であった。これに対して錯体重合法で合成した試料は、粒子径が10~200 nmの板状微粒子であり、固相反応法試料と比べて高い表面積を示した。また、板状微粒子の凝集によって生じた2次粒子にはマクロレベルの細孔の存在が認められた。

錯体重合法で合成した KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>の触媒活性を固相反応法試料と比較した(Fig. 9)。錯体重合法試料の酢酸メチル生成速度は、15.0 mmol min<sup>-1</sup>に達し、固相反応法試料と比べて約2.5倍高い活性を示した。これは既存固体塩基である CaO と比較して約4倍の活性に匹敵する。さらにバイオディーゼル燃料製造触媒としての性能を調べるために、大豆油のトランスエステル交換反応を検討した(Fig. 10)。錯体重合法試料の脂肪酸メチルエステル

(FAME)収率は2 hの反応で60%に達した。これに対して、CaOのFAME収率は34%程度であった。以上の結果より、錯体重合法の適用により KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>の表面積は飛躍的に向上し、大豆油からのFAME合成に対して優れた触媒活性を示すことが明らかとなった。

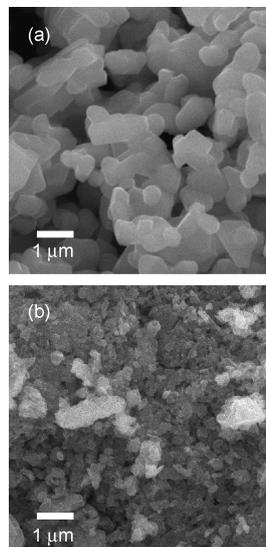


Fig. 8 SEM images of KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub> prepared by (a) solid reaction method and (b) polymerized complex method.

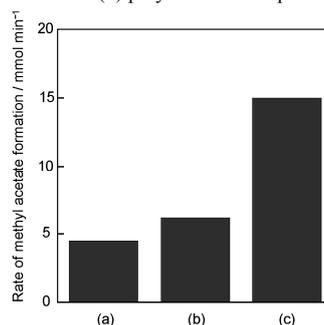


Fig. 9 Catalytic activity for transesterification of triacetin with methanol over (a) CaO, (b) KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub> prepared by solid reaction method, and (c) KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub> prepared by polymerized complex method.

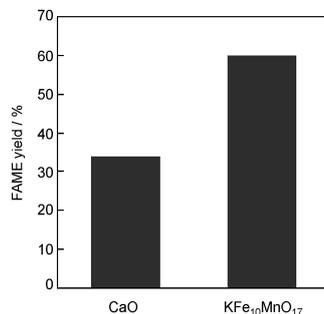


Fig. 10 FAME yield of transesterification of soybean oil over CaO and KFe<sub>10</sub>MnO<sub>17</sub>.

### (4)まとめ

クラーク数上位の元素である K および Fe から構成される複合酸化物系固体塩基物質

を合成し、バイオディーゼル燃料製造触媒としての性能を評価した。 $\beta$ -ferrite 型構造の  $\text{KFe}_{10}\text{MnO}_{17}$  は既存の固体塩基である  $\text{CaO}$  よりも高い活性を示した。さらに錯体重合法の適用により、 $\text{KFe}_{10}\text{MnO}_{17}$  の高表面積化に成功した。錯体重合法試料は、大豆油からの FAME 合成に対して、 $\text{CaO}$  と比べて約 2 倍高い活性を示した。また、 $\text{KFe}_{10}\text{MnO}_{17}$  は従来の固相反応法で合成すると  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  以上の焼成が必要であるが、錯体重合法では、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  以下で合成可能である。これは  $\text{CaO}$  の活性化前処理に必要な  $900\text{ }^\circ\text{C}$  焼成に比べて低温である。錯体重合法で合成した K-Fe 系複合酸化物はエネルギーと資源の投入を最小化したバイオディーゼル燃料製造触媒として有望であり、優れた実用性を示すことが期待できる。

#### (5)今後の展開

本研究では強塩基性固体触媒の開発に成功した。高い塩基特性を利用して、バイオディーゼル燃料製造のみならず C-C 結合形成反応などのような塩基触媒的に進行する各種反応を one-pot で実施可能な触媒系として提案することができる。これは、環境低負荷型の化学プロセス確立に向けた展開として高い社会的インパクトを与えることが期待される。

#### 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 1 件)

- ① K. Ikeue, N. Miyoshi, T. Tanaka, M. Machida, Ca-containing mesoporous silica as a solid base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction、Catalysis Letter、査読有、141 巻、2011、877-881

[学会発表] (計 6 件)

- ① 池上啓太、町田正人、酸性酸化物固定化塩基触媒の調製と触媒特性、第 108 回触媒討論会、2011. 9. 21、北見工大(北海道)
- ② K. Ikeue, Y. Miyamoto, M. Machida、Catalytic property of K-Fe-based oxides as solid base catalysts、2011. 5. 24、Seogwipo KAL Hotel(韓国)
- ③ 宮本優花、池上啓太、町田正人、2010 年日本化学会西日本大会、K-Fe 系複合酸化物の塩基触媒特性、2010. 11. 7、熊本大学(熊本)
- ④ 宮本優花、池上啓太、町田正人、Fe 系複合酸化物の塩基触媒特性、キャラクターゼーション講習会、2010. 10. 15、大分大(大分)
- ⑤ 池上啓太、宮本優花、町田正人、鉄系複合酸化物の塩基触媒特性、第 106 回触媒

討論会、2010. 9. 18、山梨大(山梨)

- ⑥ 宮本優花、池上啓太、町田正人、K-Fe 系複合酸化物触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応、第 47 回化学関連支部合同九州大会、2010. 7. 10、北九州国際会議場(福岡)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

池上 啓太 (IKEUE KEITA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60372786

##### (2)研究分担者

なし

研究者番号：

##### (3)連携研究者

なし

研究者番号：

##### (4)研究協力者

宮本 優花 (MIYAMOTO YUUKA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・大学院

生

研究者番号：なし