

整理番号	2024-J-069	報告者氏名	茂木堯彦
------	------------	-------	------

研究課題名 活性サイトの高集積化による新規バイオエタノール転換触媒開発

<代表研究者> 機関名：静岡大学 職名：講師 氏名：茂木堯彦

<共同研究者> 機関名：静岡大学 職名：修士課程1年 氏名：森田洋平

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、高度機能がデザインされた触媒によって、バイオエタノールからの1,3-ブタジエン合成を達成する。1,3-ブタジエンは多くの産業分野において重要な合成ゴムやポリマーの原料であり、2024年には年間1400万トンの世界需要があるとされる。現行の主な製造法は、石油化学プロセスにおけるC4留分からの回収であるが、近年のシェールガス革命及び脱石油化の潮流により生産量の減少が懸念されており、代替製造プロセスの開発が急務である。炭素循環の観点からはバイオマス由来資源（例えばバイオエタノール）の高度転換が求められており、これによる1,3-ブタジエン合成はその目標の一つである。エタノール転換による1,3-ブタジエン生成は多段階の反応によって達成される。この多段階反応は具体的に「脱水素反応による分子還元」、「Aldol縮合によるC-C結合形成」、「分子内脱水反応による不飽和結合形成」、といった反応段階からなる。これら反応物も反応機構も異なる反応段階を効率的に進行させるためには、当然、異なる機能を有した触媒サイトが必要である。

本研究では、これら連続する異なる反応を一つの触媒材料上で進行させるため多孔性空間内に複数の金属を位置選択的に導入した、高度機能集積型触媒を開発することを目的とし、新たなブタジエン生産プロセス開発の検討を行った。

触媒は触媒学会参照触媒JRC-Z-B25(Al-Beta)の処理によって調製した。粉末試料を13.8 M硝酸に分散させ、363 Kで24時間攪拌することで脱Al処理を行い、遠心分離により洗浄を行うことでdeAl-Betaを得た。続く金属塩の含浸担持後、焼成を行うことで[M]-Betaを調製した。触媒反応試験は固定床流通式反応器を用い、出口ガスはインラインGC-TCDにより定性・定量分析を行った。

金属(M=Ni, Cu, Zn, Y, Zr, La, Co, Fe)のポスト導入は各種分析により確認し、触媒([M]-Beta)および2種金属添加触媒([M,M']-Beta)を調製した。各反応段階での反応性を比較するため、反応速度律速となる試験条件であることを確認した。エタノール転換反応により金属種ごとの触媒性能を比較したところ、第1ステップにはZnやNiが、後段のステップにはYが見かけ上優れていることが分かった。これらの金属種を組み合わせた[Zn,Y]-Betaおよび[Ni,Y]-Betaを検討したところ、目的生成物であるブタジエンの生成速度が大幅に向上した。しかしながら、本検討で得られた値はみかけの反応速度であるため、今後、後段のステップの速度比較に対しさらなる検討を進めていく必要がある。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

■口頭発表

1. 第 41 回ゼオライト研究発表会、2025/11/27-28 (発表日：2025/11/28)、エタノール転換ブタジエン合成反応経路の各ステップに着目した Beta ゼオライト骨格内ヘテロ金属種の検討、Oral B24、○森田洋平、孔昌一、茂木堯彦
2. 第 27 回化学工学会学生発表会、2025/3/8 (発表日：2025/3/8)、エタノールの多段変換プロセスを目指した多機能触媒の開発、Oral C02、○森田洋平、孔昌一、茂木堯彦

■ポスター発表

1. International symposium on porous materials 2025 (ISPM2025), Tokyo, 2025/10/20 (Presentation: 2025/10/20), One-Pot Cascade Reaction of Ethanol to 1,3-Butadiene Over Metal-Incorporated Zeolite Beta, Poster, Yohei Morita, Chang Yi Kong, Takahiko Moteki
2. 第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025, 2025/10/22-24 (発表日：2025/10/24), 2 種類の金属種を導入したゼオライト触媒によるエタノールからのブタジエン合成, Poster P8-039, ○森田洋平、孔昌一、茂木堯彦

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【目的】

本研究では「持続可能な社会」および「炭素循環」に貢献する資源転換プロセスとして、バイオエタノールからの1,3-ブタジエン合成に資する触媒開発を行う。1,3-ブタジエンは多くの産業分野において重要な合成ゴムやポリマーの原料であり2024年には年間1400万トンの世界需要があるとされる。現行の主な製造法は石油化学プロセスにおけるC4留分からの回収であるが、近年のシェールガス革命及び脱石油化の潮流により生産量の減少が懸念されており、代替製造プロセスの開発が急務である。炭素循環の観点からはバイオマス由来資源の高度転換が求められており、これによる1,3-ブタジエン合成はその目標の一つである。エタノール転換による1,3-ブタジエン生成は多段階反応によって達成される。この多段階反応は具体的に「脱水素反応による分子還元」、「Aldol縮合によるC-C結合形成」、

「分子内脱水反応による不飽和結合形成」といった反応段階からなる。これら反応物も反応機構も異なる反応段階を効率的に進行させるためには、当然、異なる機能を有した触媒サイトが必要となる。

エタノール転換1,3-ブタジエン合成に必要な各反応段階と触媒サイト

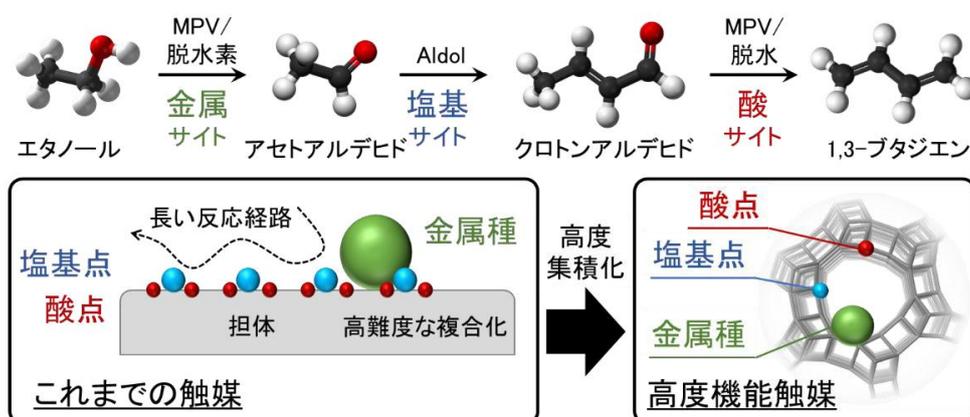


図1. エタノール転換ブタジエン合成反応に対する触媒サイト

これまでにシリカ担持マグネシア (MgO/SiO₂) を中心とした触媒開発がこれまで広く検討されてきた。マグネシアは酸-塩基特性を示すため利用されているが、些細な合成法の差によってマグネシアの触媒特性の変化がみられるため、不確定要素が多くあった。これを克服するため、各反応に高活性な複数の触媒系を複合させた触媒が検討された。しかしながら、金属種の凝集に伴う不活性化や金属活性点間の距離の遠さから逐次反応に高活性な触媒の調整は困難であった。申請者はこれまでナノ反応空間内での触媒反応に着目しており、逐次反応は制限された空間内でより選択的に進行する可能性に気づき、本申請提案に至った。本申請研究で開発する触媒材料では、規則性ナノ空間内での異種活性点隣接サイトの創出を行う。目的の逐次反応に対し、各反応ステップに有効な近接触媒サイトをナノ空間内に配置することで、1つの材料に多元機能を持たせることが期待される。

本申請提案の土台となるのはゼオライトと呼ばれる結晶性無機多孔性セラミックス材料であり、そのナノ細孔空間を利用した触媒機能創出を行う。上図の通り、反応には適度な酸-塩基特性と水素移行反応に対する活性が要求される。本研究では、酸-塩基特性を制御・デザインするため、結晶性骨格内に酸特性と塩基特性を異なる触媒サイト（異なる金属）を同型置換することで固定し、各機能を個別に制御可能な多元機能触媒を開発することを目指している。これまで利用されてきた触媒は、MgOのように一つの触媒が両特性を有しているため酸特性と塩基特性が連動していた。本デザインは、各反応過程に最適な触媒サイトを高度に集積化した近接サイトとして創出可能である。同時に、これまでMPV反応と呼ばれる水素移行反応によって進行させていたアルデヒド生成過程を、金属触媒による脱水素反応によって進行させることで、高効率なブタジエン合成を達成する。多孔性材料の細孔内への金属粒子担持は、金属種の熱凝集を抑制し高寿命な金属粒子触媒を形成することが可能であり、骨格に同型置換された酸・塩基サイトと協奏的なサイトが創出されると期待される。

【実験手法】

触媒は、母材として触媒学会の参照触媒 JRC-Z-B25(Al-Beta ゼオライト)を用い、これに脱 Al 処理と続く金属導入を行うことで調製した。実際には、3 g の粉末 Al-Beta 試料を 100 g の 13.8 M 硝酸に分散させ、363 K で 24 時間攪拌することで脱 Al 処理を行い、遠心分離により溶液が中性になるまで洗浄・分離を繰り返し行った。最終的に得られた粉末を 333 K で一晩乾燥させた後に、823 K で 6 時間焼成することで deAl-Beta を得た。続く金属塩の含浸担持では、0.2 g の deAl-Beta に対し、所定の濃度の金属硝酸塩（もしくは塩酸塩）水溶液 0.35 g をインシピエントウェットネス含浸させた。得られた粉末を 333 K で一晩乾燥させた後に、823 K で 6 時間焼成することで[M]-Beta を得た（ただし、金属種 M = Cu, Ni, La, Zn, Y, Co, Zr）。触媒は事前に整粒し、触媒反応試験は固定床流通式反応器を用い、573 K にて行った。出口ガスはインライン GC-TCD により定性・定量分析を行った。観測された反応速度が確かに反応律速であり、物質・熱拡散の影響がない微分反応系であることを保証するために、整粒のサイズ、希釈に加えているシリコンカーバイドの量、および WHSV を変化させた際の反応速度が変わらないことを事前に確認した。

【結果と考察】

脱 Al 処理前後および金属導入後、母材である Beta ゼオライトの結晶構造が崩壊していないことを粉末 XRD 測定により確認した。Beta ゼオライトは回折角 22.5°付近に特徴的な強い回折を示すが、これは脱 Al 処理によって高角側 (22.7°) へとシフトした。これは、骨格を構成する原子が脱離したことにより、結晶ユニットセルが縮んだことに起因している。金属導入後には再び 22.5°付近へとシフトし、構造欠陥が導入金属によって充填されたことを示唆した (図 2)。この金属充填による骨格構造の変化はいずれの金属の場合にも観察され、金属種が Al と同型置換される形でゼオライト骨格へ入ったことを強く示唆した。

金属種の状態は UV-Vis 測定により確認した。同型置換サイトである骨格内 4 配位サイトは、おおよそ 200-250 nm にバンドを示すことがこれまでに知られている。図 3 に示すように、いずれの金属の場合においても対応する 4 配位サイトの形成が認められた。しかしながら、図 3 右に示す通り、Cu および Zr について、300-350 nm に強く 6 配位サイト（酸化物）に対応するバンドが現れ、一部の金属種が骨格外で凝集し酸化物粒子/クラスターを形成していることが分かった。

導入された金属量に対し、XRF 測定による定量を行った。金属導入は含浸法で行っているため、基本的には仕込みの金属が全て試料上に担持されていると考えられる。いずれの金属の場合も仕込みは Si/M 比 133 である。測定された Si/M 比は約 70~110 であり、仕込み組成よりもわずかに金属リッチであった。

以上の結果を踏まえ、調製した[M]-Beta 触媒は、ゼオライト骨格内に同型置換する形で担持された金属種および結晶外表面で凝集したナノ粒子/クラスター状の金属種をいずれも有していることが示唆された。

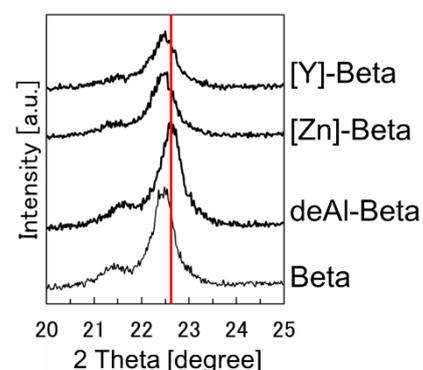


図 2. 脱 Al 前後および金属導入後の粉末 XRD パターン

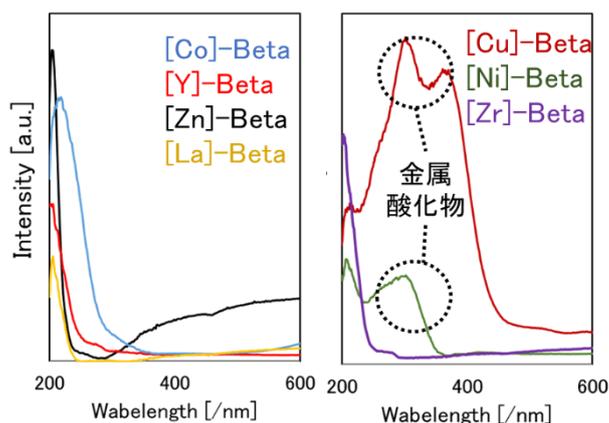


図 3. [M]-Beta 触媒の UV-Vis スペクトル

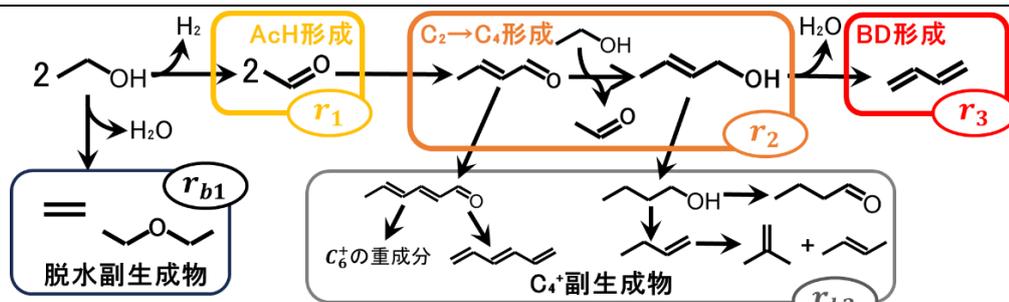


図4. エタノール転換ブタジエン合成反応のネットワーク

図4に、反応ネットワーク概要と着目している反応ステップを示す。まずエタノールの脱水素によるアセトアルデヒド(AcH)形成が重要な第一段階である。一般的に、エタノール転換反応において増炭ステップはアルドール縮合が担うことが多く、このためにアルデヒド形成が必須である。アルデヒドの生成は脱水素もしくはMPV還元による水素移行考えられる。本研究では、いずれの金属の場合においても水素の生成を認めたため、主となる反応は脱水素によるものと考えられる。一方で、酸点が存在すると分子内もしくは分子間脱水反応が進行し、エチレンもしくはジエチルエーテルが生成する。これらは脱水副生成物として纏めた。続くアセトアルデヒド同士のアルドール縮合では、C₄中間体が生成する。アルドール体である3-ヒドロキシブタナールは速やかに脱水し、2-ブテナールが生成する。ここからMPV還元(もしくは水素化)によって2-ブテノールが生成し、これが1,3-ブタジエンの直接の前駆体である。したがって、最終段階である1,3-ブタジエンの生成過程は、正確には2-ブテノールからの分子内脱水である。ほとんどの金属の場合、最終生成物である1,3-ブタジエンが生成しているにもかかわらず、2-ブテナールおよび2-ブテノールはいずれも殆ど検出されておらず、2-ブテノールからの脱水までの過程が速やかに進行していることが分かっている。また、C₄から進行する副生成物生成過程としては、過度なアルドール縮合によるC₆+種の生成、もしくは不飽和結合の水素化によるn-ブテナールもしくはn-ブタノールの生成が有りうる。アルドール縮合段階の見かけの反応速度はC₄+種の総生成量から算出している。

図5にエタノールを流通させた際の生成物分布、およびそこから算出された脱水素過程とみかけのアルドール縮合過程の反応速度を示す。本研究では、既往の研究に比べ全体的にブタジエン生成量が低くなっているが、これは金属種の各反応過程への寄与の解明に主眼を置いているため転化率を低く設定しているためである。図5上より、いずれの金属においてもAcH生成が観測されると同時に、C₂脱水生成物も確認された。これらは金属種の導入に成功していると同時に、残存しているAl種もしくはシラノール基に起因する酸点が副反応を進行させていることを示唆している。2種の金属を導入した触媒([Zn,Y]-Betaおよび[Ni,Y]-Beta)では最終目的生成物である1,3-ブタジエンも相当量観測され、複数金属種を使うことで多段反応がより進行していることを示す結果となった。ここから求められた反応速度

(図5下)を比較すると、NiやZnといった10~12族元素が脱水素過程に適しており、Yのような塩基性質を示す元素がアルドール縮合過程に適していることが示唆された。ここからも、既報で報告された[Zn,Y]という組み合わせはかなり最適化された触媒であることが分かる。

今後、組み合わせによる協奏効果やLa等の未知の金属種のアルドール縮合過程の寄与について明らかにしていくことで、新たな触媒を提案できると期待される。

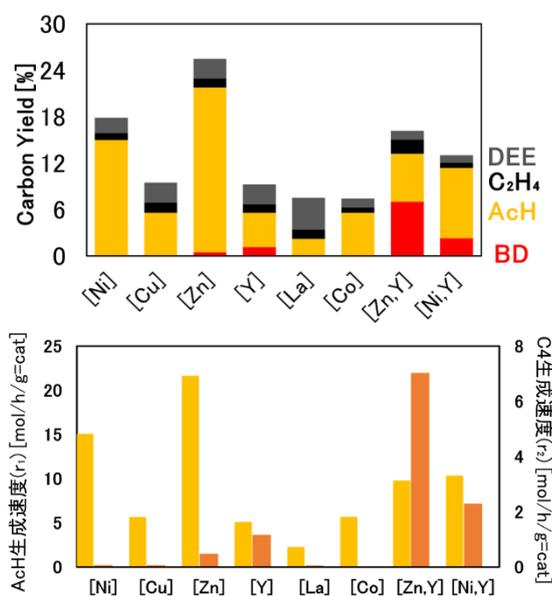


図5. [M]-Beta 触媒上での反応生成物分布と各段階の反応速度