

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京都市大学 工学部	准教授	高津 淑人

研究テーマ

有機-無機ハイブリッド触媒によるバイオディーゼルのエミッションレス合成

研究報告

1. 研究の背景と目的

化石資源の枯渇と温室効果ガスの蓄積に対する懸念の払拭を目的に、再生可能なバイオマス（植物類）で化石資源を代替することが注目されている。その実用例として、植物油とメタノールのエステル交換反応の生成物（脂肪酸メチルエステル）から成る軽油代替燃料（以後、「バイオディーゼル」と称する）がある。しかし、バイオディーゼルの生産する現行の製法は、大きな技術的な問題を抱えている。それは、エステル交換反応を促進する触媒に用いられる水酸化アルカリによって副生物（グリセリン）が強アルカリ化し、そのリサイクルを困難にしていることである。また、エステル交換反応後に分離されたバイオディーゼルにも一部の触媒が混入しているため、水洗浄による除去工程が必要となり、COD濃度が非常に高い白濁排水を多量に発生していることも生産コストに悪影響を及ぼしている。

上記の問題を解決するため、多くの研究者がメタノールに不溶な固体触媒を探索しており、酸化カルシウム、イオン交換樹脂などが触媒活性に優れることを明らかにしている。しかし、これらの触媒材料がバイオディーゼルの生成反応に実用された事例は皆無である。その理由は、バイオディーゼルの原料である植物油とメタノールが互いに溶け合わないため、産業界で一般的な固定床反応方式を利用できないことである。固定床反応方式では反応容器に触媒を充填・保持しているために、反応生成物の分離・回収が極めて容易である一方、強制攪拌ができないために均一相を形成しない2成分の化学反応に対しては原料の拡散速度が極めて遅くなってしまいう難点がある。この問題を解決するには、強制攪拌が可能な連続槽型反応方式で反応生成物を容易に分離・回収しながら、触媒を再使用することが大きな課題である。

本研究は、エステル交換反応へ高い活性を発揮するとともに、連続槽型反応方式での回収・再使用を容易にする新奇な固体触媒の開発を目的に、マグネタイトを内包したシリカ粒子の表面に第4級アンモニウム塩を固定した有機-無機ハイブリッド材料を試作する。マグネタイトの磁気応答性が容易な回収・再使用を導くことに加えて、内包材のシリカにメソポーラスタイプの「SBA-15」を選択することで触媒活性を発する第4級アンモニウム塩の固定量増大を期待している。メソポーラスシリカSBA-15にマグネタイトを内包させることは、これまでに報告事例の無い画期的な試みである。

2. 研究成果および考察

2.1 触媒母材（マグネタイト内包SBA-15）の試作

SBA-15の調製では、結晶化の操作で塩酸による酸性雰囲気化を必要とする。このため、内包対象物であるマグネタイトの溶解を防ぐことが本研究の大きな課題であった。そこで、非晶質のシリカで覆うことで、SBA-15結晶化操作の酸性雰囲気とマグネタイトの遮断を試みた。マグネタイトは、塩化第一鉄と塩化第二鉄の混合水溶液へ水酸化ナトリウム水溶液を滴下することで調製した。その後、非晶質のシリカで覆うため、蒸留水とプロパノールの混合液にマグネタイトを分散させた状態でオルト珪酸エチルの加水分解を行った。非晶質シリカで覆われたマグネタイトは、SBA-15の構造テンプレートになるトリブロックコポリマー（Pluronic P123）と塩酸を溶かした蒸留水と混合した。この混合物へオルト珪酸エチルを滴下してから、60℃-24時間の攪拌と100℃-48時間の静置を経ることでSBA-15が内包材として結晶化した。最後に、イソプロパノールによってSBA-15から構造テンプレートを溶解除去し、触媒母材の検体を得た。

図1-①は、非晶質シリカで覆ったマグネタイトをSBA-15による内包の前にTEMで観察した結果である。色が淡い球状部の大半で、その中心に電子が透過しにくい濃色部が存在している。同じ検体に対して粉末X線回折を測定するとマグネタイト由来する明瞭な回折線と、非晶質シリカ由来するブロードな回折線が現れた。これらの結果から、マグネタイトが非晶質シリカで覆われていることが判った。

しかし、SBA-15による内包の後に得られた検体のTEM画像を示す図1-②では、電子が透過しにくい黒色部は存在しなかった。また、同じ検体の粉末X線回折測定では、マグネタイトの回折線が現れなかった。マグネタイトを覆っている非晶質シリカが多孔性であったために、SBA-15を結晶化する操作での酸性雰囲気とマグネタイトを遮断できず、細孔に浸み込んだ塩酸にマグネタイトが溶解したと考えられる。

そこで、塩化第二鉄水溶液の酸性質に着目した新たな内包操作を試みた。具体的には、SBA-15の結晶化に必要な酸性雰囲気を導くための塩酸を塩化第二鉄水溶液に置き換えた。塩化第二鉄水溶液は多様な鉄イオン (Fe^{2+} 、 FeCl^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ など) と塩酸の混合物に相当するので、多様な鉄イオンの存在によってマグネタイトの溶解が緩衝されることを期待した。この方法による試作検体のTEM画像を示す図1-③には、SBA-15の特徴である規則的な六方対称構造の中に電子が透過しにくい濃色部が存在していた。同じ検体の粉末X線回折を測定すると、マグネタイトの回折線が明瞭に現れた。これらのことから、本研究が必要とする触媒母材 (マグネタイトを内包したメソポーラスシリカSBA-15) の試作に成功したと結論付けた。

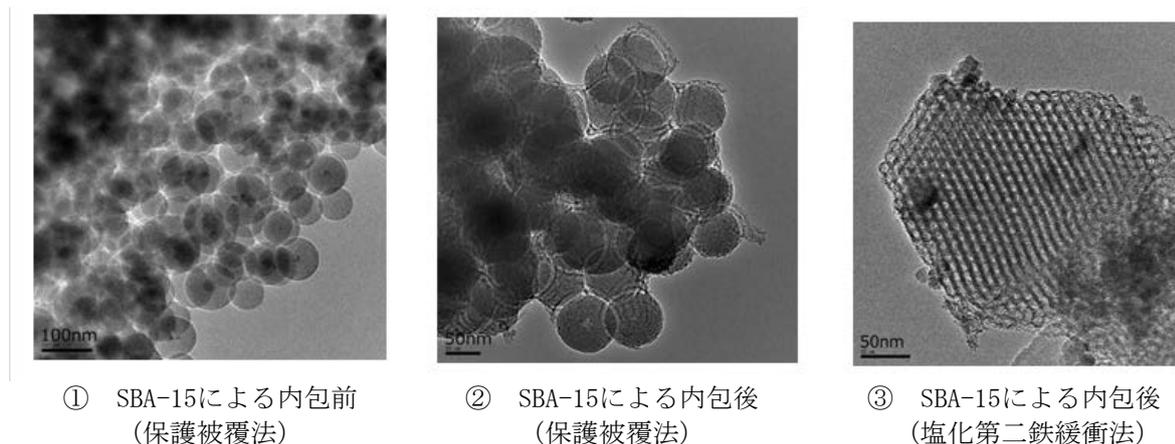


図1 触媒母材検体 (2種) のTEM画像

2. 2 有機-無機ハイブリッド触媒の活性評価

表面シラン基とのシランカップリング反応によって、触媒活性な官能基であるジメチルオクタデシル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリドをマグネタイト内包SBA-15の表面へ固定した。塩化物イオンを水酸化テトラメチルアンモニウムの水酸化物イオンとイオン交換することで固定した官能基を活性化し、グリセロール三酢酸 (トリアセチン) とメタノールのエステル交換反応に対する固体触媒として使用した。FT-IR測定から、上記の操作を経ることで、触媒母材の表面シラン基に由来する吸収が大きく低下すると共に、官能基を構成する炭化水素鎖に由来する吸収が現れたことから、シランカップリング反応によって官能基を固定できたことが示唆された。なお、非晶質シリカで覆われたマグネタイトにも同じ官能基を固定し、活性評価用の比較触媒に用いた。

表 1 触媒性能の比較

触媒	有機-無機ハイブリッド	比較触媒
エステル交換反応率 [%]	81	14
塩基点密度 [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]	0.88	0.25
触媒母材	マグネタイト内包SBA-15	シリカ被覆マグネタイト
母材表面積 [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	712	67



図 2 触媒の磁気応答性 (左: 反応前、右: 反応後)

表1は、試作した有機-無機ハイブリッド触媒によるエステル交換反応の反応率が、非晶質シリカで覆われたマグネタイトを母材とする比較触媒の5倍以上に増大したことを示している。塩酸-水酸化ナトリウム水溶液による逆滴定法で有機-無機ハイブリッド触媒の塩基点密度(=官能基の固定量)を測定すると、比較触媒の3倍以上に高まっていた。BET法による表面積は、有機-無機ハイブリッド触媒の母材(マグネタイト内包SBA-15)で $712\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、比較触媒の母材(マグネタイトを覆った非晶質シリカ)で $67\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であったことから、表面積が大きくなったことで官能基固定サイトが増大し、高い触媒活性を発揮したと考えられる。

図2は有機-無機ハイブリッド触媒の磁気応答性を比較しており、反応後にも十分な磁気応答性が残っていることを確認した。以上の結果から、本研究の目的を満たす有機-無機ハイブリッド触媒の試作を達成した。

3. 将来展望

「1. 研究の背景と目的」で記したように、固体触媒を使用するバイオディーゼルの生産には、植物油とメタノールのエステル交換を連続槽型反応方式で操作することが適している。今後は、本研究の有機-無機ハイブリッド触媒を大量に試作し、高活性で、分離・再使用が容易である利点をベンチスケールの連続槽型反応装置を用いた試験によって実証したい。

また、SBA-15のような規則性多孔体は均質な細孔の大きさを調製条件によって制御できる特性を有するので、本研究で培った規則性多孔体による内包技術を形状選択性触媒の探索・開発へと展開したい。

4. 研究発表

- 1) 佐藤亮佑, 高津淑人: 有機-無機ハイブリッド触媒によるバイオディーゼルのエミッションレス合成, 第26回日本エネルギー学会大会, No. 3-1-4 (口頭発表), 2017年8月 (名古屋市)
- 2) 佐藤亮佑, 高津淑人: SBA-15の表面シラノール基を利用した固体塩基触媒の試作, 化学工学会第49回秋季大会, No. DB216 (口頭発表), 2017年9月 (名古屋市)
- 3) 佐藤亮佑, 高津淑人: SBA-15/Fe3O4を用いた磁性分離型固体塩基触媒の試作, 化学工学会第83回年会, No. PE381 (ポスター発表), 2018年3月 (大阪・吹田市)

※「一般社団法人 日本エネルギー学会」刊行の学術論文集への投稿を準備中

<謝辞>

触媒母材・試作触媒に対するFT-IR測定には、成蹊大学理工学部物質生命理工学科の伊藤拓哉先生(現在は、沼津工業高等専門学校物質工学科)のご協力を仰いだ。また、BET表面積測定には、室蘭工業大学応用理化学系学科の山中真也先生のご協力を仰いだ。

ここに謹んで謝意を記します。