

炭素資源の有効利用に貢献する 高性能ゼオライト触媒開発

横井 俊之
Yokoi Toshiyuki

辰巳 敬
Tatsumi Takashi

今、私たちが直面している資源・エネルギー・環境の諸問題の解決のためにも、さまざまな資源の有効活用は重要である。資源の中でも、将来的な石油資源の枯渇の問題、CO₂排出量抑制を鑑みれば、在来型・非在来型も含めさまざまな炭素資源の有効利用法の確立は極めて重要な課題である。

筆者らは「環境にやさしいものづくり～その決め手は触媒～」をキャッチフレーズに、結晶構造の中に分子サイズのマイクロ細孔を持つ多孔質結晶性アルミノケイ酸塩である「ゼオライト」に着目して研究を行っている。ここでは、筆者らが最近注力して取り組んでいる、炭素資源の有効利用に関連したゼオライト触媒開発について紹介する。

1. はじめに

ゼオライト^{1), 2)}は、ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であり、分子サイズレベルの均一な細孔(0.3~1 nm)を有する(図1, 図2参照)。この構造特性を生かして、「分子ふるい」、「イオン交換能」、「触媒能」という3つの大きな特徴を有している。結晶粒子径は数マイクロメートルの大きさであり、外表面積は全表面積の数パー

セント程度にすぎない。このため、活性点の大部分は細孔内に存在し、反応物や生成物の大きさがゼオライト細孔と同程度の場合、細孔と分子形状の幾何学的関係により反応の速度や選択性が影響を受ける。この特性は「分子ふるい」、「形状選択性」と呼ばれており、ゼオライトの大きな特徴の一つである。ゼオライトは主にシリカ骨格で構成されており、一般的にはSiの一部がAlに同型置換されてい

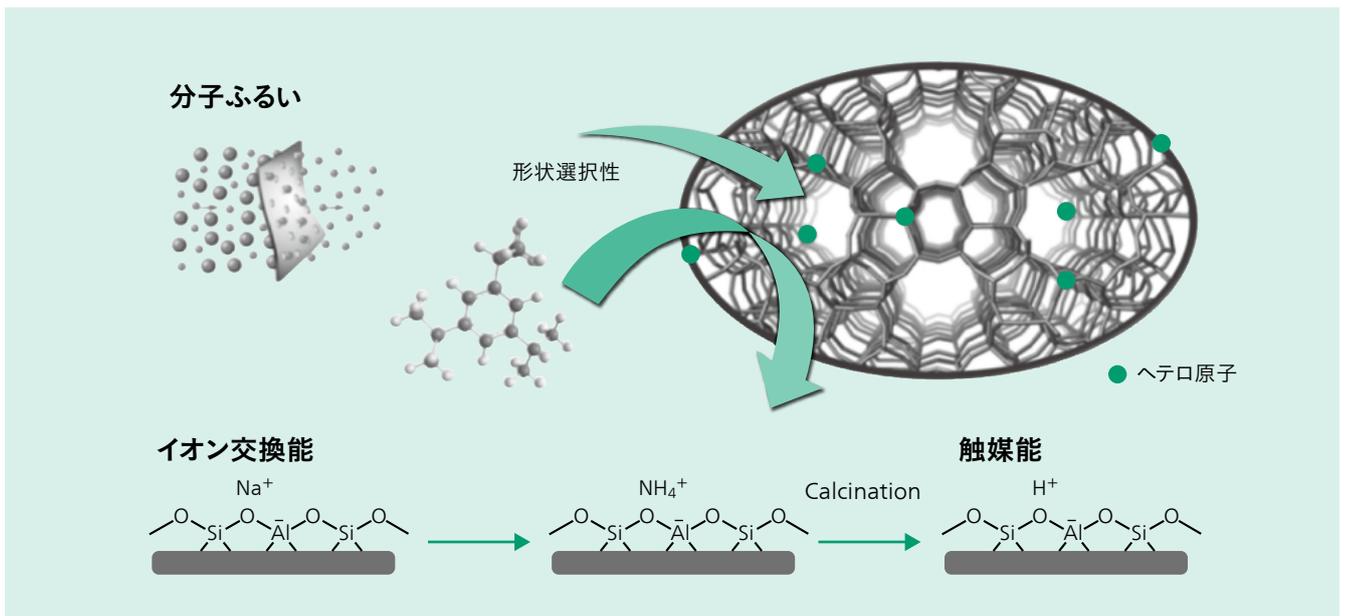


図1 | ゼオライトの特徴

ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であるゼオライトは「分子ふるい」、「イオン交換能」、「触媒能」といった特徴を有する。

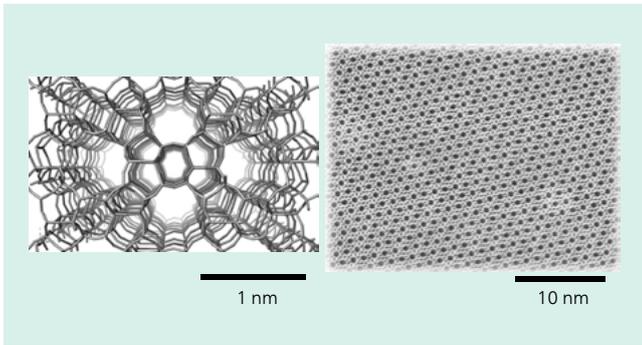


図2 | MFI型ゼオライトの構造モデル(左)と透過型電子顕微鏡像(TEM)像(右)

構造モデルでは「≡Si-O-Si≡」を一つのスティックで表している。TEM像からは均一な細孔が規則的に存在している様子が分かる。

るアルミノケイ酸塩である。Si⁴⁺とAl³⁺の電荷バランスを保つためにもう一つカチオンが必要であり、この特性がイオン交換能、さらには固体酸触媒能をもたらしている。現在、ゼオライト触媒は、石油からの化成品原料製造プロセスのみならず、環境浄化システムにも適用されている。さらにはバイオマス変換による化学品合成反応の触媒としても有望視されている。

本稿では固体酸触媒としてのゼオライトに焦点を当て、炭素資源の有効利用に関連したゼオライト触媒開発について述べる。

2. ナフサ接触分解プロセス

石油化学の基礎原料として重要なエチレン、プロピレン、ブテンなどの低級オレフィン、主にナフサの熱分解により製造されている。一方、ゼオライト触媒を用いた接触分解は、より低い温度での反応が可能であり、プロピレン/エチレン比を0.6以上にできることから注目を集めている^{3), 4)}。しかし、接触分解ではコークの生成に伴う酸点の被覆や細孔閉塞により失活することが問題となる。これまで種々の炭化水素転換反応において、ゼオライト結晶の微小化や結晶内へのメソ細孔の導入による平均細孔長の短縮や、外表面積の拡大による細孔出入り口数の増加が、触媒寿命の向上に有効であることが報告されている^{5), 6)}。筆者らもナノサイズ化、ならびにアルカリ処理によるメソ細孔形成と酸性質制御によるヘキサン接触分解反応の長寿命化を見いだしている^{7), 8)}。ごく最近ではZSM-5細孔内のAl位置分布を制御する手法の開発と細孔内Al位置が酸触媒活性に及ぼす影響について重点的に取り組んでいる⁹⁾。

触媒劣化をいかに抑えるかがナフサ接触分解プロセスにおいて重要である。劣化の原因としては構造崩壊、活性点であるゼオライト骨格内Al原子の脱離、コーク生成による活性点の被覆ならびに細孔閉塞などである。これらを解決するためには活性点の構造、分布およびコークの形成場

所に関する情報を得ることが重要となる。すなわち、ゼオライト粒子の断面の様子を詳細に観察することが効果的である。筆者らはイオンミリング装置を用い、ゼオライト触媒の断面観察とエネルギー分散型X線分光法[EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)]による組成分析を行い、ゼオライト粒子内部の元素分析に取り組んでいる。以下にその一例を示す。

2.1 ゼオライト触媒の断面観察によるコーク分布の可視化

MFI型ゼオライトZSM-5触媒を用いてヘキサン接触分解反応を650°Cにて行った。流通時間3 h, 6 h, 12 hの触媒上に堆積していたコークの重量は熱重量測定(TG: Thermogravimetric Analysis)分析により算出でき、それぞれ、5.3 wt%, 6.8 wt%, 8.8 wt%であった。また示差熱分析(DTA: Differential Thermal Analysis)から発熱ピーク温度は600°C, 630°C, 640°Cと徐々に高温化していることが分かった。つまり、反応時間とともにZSM-5触媒上により多くのコークが生成し、しかもコークはより燃えにくい炭素質(分子量が増加している)になっていることが分かった。では、ZSM-5触媒のどこにコークが堆積しているのであろうか。ゼオライトの細孔内であろうか、それとも粒子の外表面であろうか。それを調べるために、イオンミリング装置を用い、ゼオライト触媒の断面観察とEDXによる組成分析を行った。今回の主目的はコーク、つまりカーボンのマッピングである。通常粉末を固定する際に用いられるペースト類はカーボンを含んでおり、コークのマッピングには適さない。そこで、図3に示すように、銅フィルムに粉末を挟み込むようにサンプルを固定し、イオンミリング処理とEDX解析を実施した。

図4には流通時間3 h, 6 h, 12 hのZSM-5粒子の断面のカーボンのマッピング像を示した。反応時間とともに、結晶内部に比べ、結晶の縁に沿ってコークが生成している様子が分かる。したがって、生成したコークは細孔内部ではなく、主に外表面もしくは細孔入口近傍に存在していることが分かる。表面から400 nm程度内部までは特にCが多く検出され、反応時間が長くなるほど表面近傍のCの強度が増加することが分かった。一方で、時間とともに内部

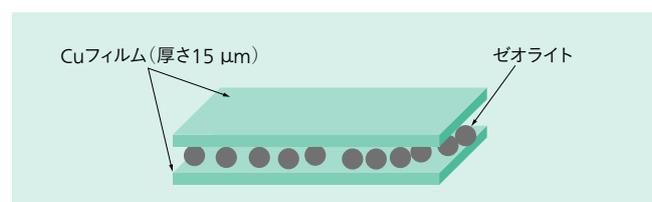


図3 | カーボンマッピング用の試料加工

銅フィルムに粉末を挟み込むようにサンプルを固定し、断面をイオンミリングにより加工する。

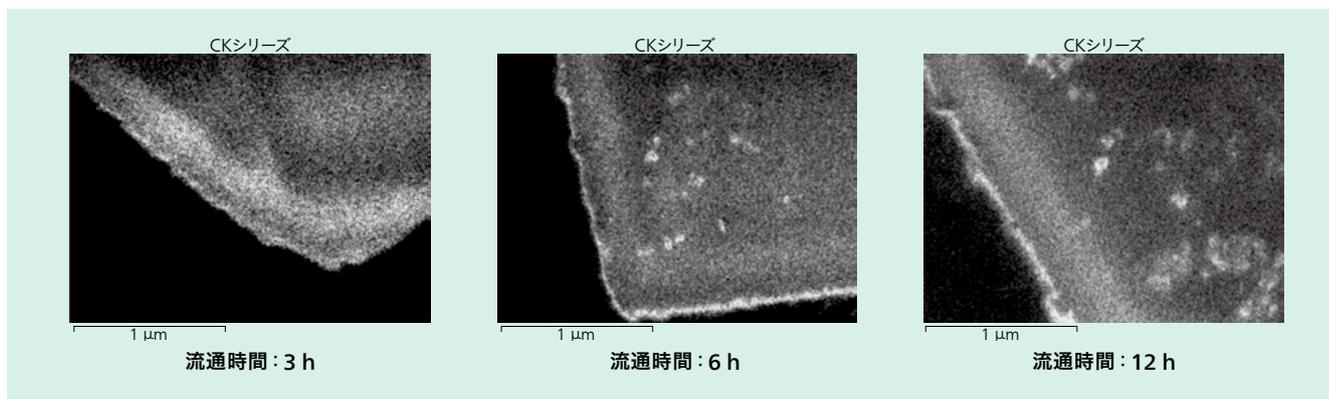


図4 | ヘキサン接触分解反応後のZSM-5ゼオライト触媒に付着したコーク分布解析

流通時間3h, 6 h, 12 hのZSM-5粒子の断面のカーボンのマッピング像。流通時間とともに粒子の外表面に多くのコークが付着している様子が分かる。

にも大きなコークが形成していることが分かる。現在、このようにして、触媒の種類や反応を変えコークの分布に関する知見を蓄積し、触媒設計に反映させる、長寿命触媒の開発に取り組んでいる。

3. 非石油資源からの低級オレフィン製造用ゼオライト触媒開発

上述したようにナフサの熱分解に代わる低環境負荷型低級オレフィンの製造方法の確立は炭素資源の有効利用の観点からも極めて重要であり、将来的な石油資源の枯渇の問題を鑑みれば、石油資源以外の原料からプロピレンを製造するプロセスの確立は必須である。その中でも、メタノールを原料としてプロピレンやエチレンを得る Methanol To Olefins (MTO) 反応は注目を集めている。原料となるメタノールは、天然ガスもしくは石炭から得られるCOあるいはCO₂とH₂を反応させることによって得られるため、石油とは異なる資源から低級のオレフィンが製造されるこ

とになる。

MTO反応用のゼオライト触媒として高い性能を示すものに、中細孔から成るZSM-5 (MFI型)と小細孔から成るSSZ-13やSAPO-34 (CHA型)がある¹⁰⁾。しかし、低級オレフィン選択率、触媒寿命の観点でまだ課題はあり、今日において精力的に研究がなされている。筆者らはMTO反応用のこれら既存のものとは異なる、新しいゼオライト触媒「CON型」の開発に成功した。CON型ゼオライトは大細孔と中細孔から成るユニークな構造を有している。このゼオライトはそのユニークな構造からさまざまな応用が期待されていたが、合成方法は難しく、これまでほとんど研究されていなかった。筆者らは合成方法の改良を重ね、CON型ゼオライトの骨格にAlを導入する手法を確立し、酸触媒としての応用を可能にした¹¹⁾。

Alを導入したCON型ゼオライトは従来のMFI型と比べて、エチレン選択率が低い、プロピレン、ブテン選択率が高い、触媒寿命が長いといった特徴がある(図5参照)。

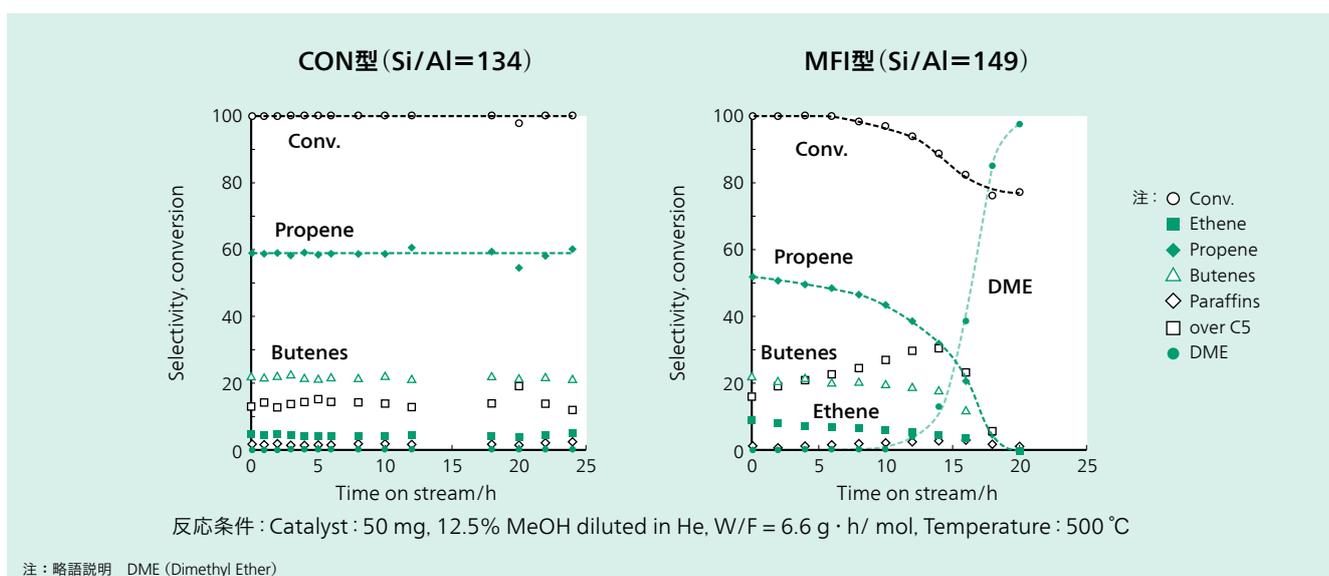


図5 | CON型, MFI型ゼオライトによるMTO (Methanol To Olefins) 反応結果

CON型ゼオライトでは流通時間25時間後でもメタノール転化率はほぼ100%である。また、プロピレン選択率は約60%を維持している。

具体的にはプロピレン選択率とブテン選択率がそれぞれ60%弱、20%強と高くエチレン選択率は5%以下である。

現在、筆者は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) と人工光合成化学プロセス技術研究組合 (ARPCChem) の人工光合成プロジェクトに参画している¹²⁾。このプロジェクトでは、光触媒を用い太陽エネルギーにより水から生成した「ソーラー水素」と工場などから排出される「CO₂」由来のCOによってメタノールを製造し、MTO反応により、低級オレフィンの製造をめざしている。すなわち、「水からプラスチックを作る～『人工光合成』で化石燃料不要の化学品製造実現へ～」に取り組んでいる。

4. おわりに

今回、固体酸触媒としてのゼオライトに焦点を当て、ヘキサンの接触分解反応、メタノールからのプロピレン合成について述べた。いずれも炭素資源の有効利用に貢献する触媒プロセスであり、私たち人類が直面している資源・エネルギー・環境など諸問題の解決に寄与するものである。今後、ゼオライトの細孔構造・粒子形態に加え、ゼオライト触媒上の酸の「種類」、「強さ」、「量」を自在に制御することが可能になれば、触媒性能のさらなる向上が見込まれるのみならず、応用の範囲も広がるものと確信している。ゼオライト触媒にはまだまだ解決すべき課題も多いが、今後これらの問題が解決し、多様な分野で工業的に応用されることを望んでいる。

謝辞

ここで紹介した研究成果の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務により得られたものである。また、株式会社日立ハイテクノロジーズの生頼義久氏、砂押毅志氏にはSEM (Scanning Electron Microscope) 観察にご協力いただいた。深く感謝の意を表す。

参考文献など

- 1) 富永 (編):ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィック (1987), 小野, 外:ゼオライトの科学と工学, 講談社 (2000) など
- 2) the Structure Commission of the International Zeolite Association, <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 3) Y. Yoshimura, et al.: Catal. Surv. Jpn. 4, 157 (2000)
- 4) K. Kubo, et al.: Selective formation of light olefin by n-heptane cracking over HZSM-5 at high temperatures, Microporous and Mesoporous Materials, 149, 126-133 (2012)
- 5) 辰巳, 外:ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー出版 (2004)
- 6) 馬場 (監修):高機能ゼオライトの最新技術, シーエムシー出版 (2015)
- 7) H. Mochizuki, et al.: Facile control of crystallite size of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane, Microporous Mesoporous Materials, 145, 165-171 (2011)
- 8) H. Mochizuki, et al.: Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking, Applied Catalysis A, 449, 188-197 (2012)
- 9) T. Yokoi, et al.: Control of the Al Distribution in the Framework of ZSM-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State NMR Technique and Catalytic Properties, J. Phys. Chem. C, 119, 15303-15315 (2015)
- 10) U. Olsbye, et al.: Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity, Angewandte Chemie International Edition, 51, 5810-5831 (2012)
- 11) M. Yoshioka, et al.: Development of the CON-type Aluminosilicate Zeolite and Its Catalytic Application for the MTO Reaction, ACS Catalysis, 5, 4268-4275 (2015)
- 12) NEDO: 二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発, http://www.nedo.go.jp/activities/EV_00296.html

執筆者紹介



横井 俊之

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 助教
現在、炭素資源の有効利用に関連したゼオライト触媒開発に従事
博士 (工学)
米国化学会会員, 米国化学工学会会員, 日本化学会会員,
触媒学会会員, 化学工学会会員, 石油学会会員,
ゼオライト学会会員



辰巳 敬

独立行政法人製品評価技術基盤機構 理事長
東京工業大学名誉教授, 元 東京工業大学理事・副学長
工学博士