

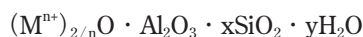
● ナノサイズゼオライトの開発とその触媒機能

南陽研究所 ゼオライトグループ

高光 泰之
吉田 智
山本 和明
小川 宏

1. 緒 言

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、組成式



n: 陽イオン M の価数

x: 2 以上の数

y: 0 以上の数

で表すことができる。ゼオライトは骨格由来の均一な細孔を有しており、アルミニウムの部分の不足した正電荷を補う形でカチオン (M^{n+}) が保持されている。この特異な構造に起因する吸着能・イオン交換能・触媒能などを利用して、ゼオライトはさまざまな分野で使用されている。中でもハイシリカゼオライトと呼ばれる高 SiO_2/Al_2O_3 比のゼオライトは、高い耐熱性・触媒活性を有し、石油精製・石油化学用触媒、自動車触媒、炭化水素吸着剤などの用途で使用されている^{1)~6)}。参考として表1に東ソーが製造しているハイシリカゼオライトの製品群を示した⁷⁾。

ゼオライトの酸点は多くの反応を触媒するが、一方でゼオライト酸点はコーク形成も触媒するため、使用に際してはコーク析出に伴う細孔閉塞や触媒活性低下の抑制が課題となる。コーク劣化の抑制にはゼオライトの微細化が効果的な場合があることが知られているが⁸⁾、微細なゼオライトは製造が難しく、これまで工業レベルの入手は困難であった。

当グループでは、拡散速度や触媒寿命が改善された触媒材料の開発を目指し、微細なゼオライトの設計に取り組んだ。本報告ではそのうち数種類の微細ゼオライトの物性とその触媒活性について報告する。

2. 実 験

[1] ゼオライト物性解析

水熱合成法により ZSM-5 と β 型ゼオライトを合成し、H 型とした後に物性解析を行った。結晶径は透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察像から相加平均で求め、組成は誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) によって求めた。比表面積の測定には窒素吸着法を用いた。比表面積の算出には Brunauer-Emmett-Teller (BET) 式を用い、解析範囲は $P/P_0 = 0.05 - 0.15$ とした。外表面積とマイクロ細孔容積の算出には t-plot 法を用い、解析範囲を $t = 0.6 - 1.0$ nm に固定して計算した。

[2] 耐熱水性試験

H 型 ZSM-5 ゼオライトの高温水蒸気処理 (H_2O 30%, Air 70%) 前後の物性 (BET 比表面積、結晶化度、酸量) を測定した。結晶化度は粉末 X 線回折 (XRD) の $2\theta = 23^\circ$ 付近に検出される 3 本のピークの合計強度から求めた。酸量の測定には NH_3 昇温脱離法 (NH_3 -TPD) を用い、高温ピークと低温ピークの合計から酸量を求めた。

[3] コーク析出試験

H 型 ZSM-5 ゼオライトの粉末 (SiO_2/Al_2O_3 モル比 = 35 ~ 40) を用い、固定床流通式反応装置で試験を行った。触媒温度は $400^\circ C$ 、反応圧は常圧、Weight hourly space velocity (WHSV) は $12g-EtOH \cdot g-catalyst^{-1} \cdot h^{-1}$ 、EtOH 濃度は 20% に設定した。コーク析出量は、反応後触媒の加熱減量 (TG) のうち、400

表1 東ソーのハイシリカゼオライト製品群

商品名	ゼオライト名	構造コード	SiO_2/Al_2O_3	カチオン種
HSZ-300s	Y型	FAU	5~400	Na, NH_4 , H
HSZ-500s	L型	LTL	6	K
HSZ-600s	モルデナイト	MOR	18~240	Na, H
HSZ-700s	フェリエライト	FER	18	K
HSZ-800s	ZSM-5	MFI	20~1500	Na, NH_4 , H
HSZ-900s	β 型	BEA	27~500	NH_4 , H

～800℃の減量分をコークとして算出した。コーク析出後の比表面積は、析出したコークを燃焼除去せず、真空350℃×2hの前処理後に測定した。

[4] 触媒性能評価

評価条件を2種類設定した。(1) H型のZSM-5ゼオライト(粉末)を触媒として用い、WHSVを 8 h^{-1} にした以外はコーク析出の実験と同じ条件で評価した。プロピレン収率を比較する場合は、エチレン収率が36～40C-%になるようにして行った。(2) P修飾したZSM-5ゼオライト⁹⁾(ペレット)を触媒にする場合は、触媒温度を550℃、WHSVを 5 h^{-1} 、EtOH濃度を50%に設定した以外は、コーク析出の実験と同じ条件とした。いずれも触媒出口のガス分析にはガスクロマトグラフィー(島津製作所製GC-14A, Varian製CP-sil 5 CB)を用いた。デコーク操作は空気流通下600℃、12hとした。

3. 結果および考察

[1] ゼオライト物性解析

合成した微細なZSM-5ゼオライト、 β ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はいずれも40であった。TEM像を図1に示す。平均結晶径はZSM-5が28nm、 β 型ゼオライトが18nmであり、結晶径の標準偏差はそれぞれ9nm、6nmであった。

[2] 耐熱性試験

微細ゼオライトは高い外表面積を有するため耐熱性に劣ることが懸念されるが、通常のゼオライトと同等、条件によってはそれ以上の耐熱性を示すことが報告されている^{10), 11)}。本報告でも結晶径と耐熱性の関係を調べるため、上述の微細なZSM-5(以降微結晶と記載)と通常のZSM-5(1.7 μm 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=35、以降大結晶と記載)を比較した(表2)。

微結晶は800℃×50時間の水熱耐久後も結晶構造を保っており、大結晶と比較しても、結晶構造・脱Al

の両面で同等の安定性を有することが確かめられた。

[3] コーク析出試験

結晶径の異なるZSM-5ゼオライトを用いて、耐コーク性を比較した。コーク析出量を比較したところ、結晶径が小さいものほどコーク析出量が小さかった。しかし反応系によっては逆の傾向になる場合もあるため、コーク耐性の比較はコーク析出量ではなく、ゼオライト細孔の量で行った。図2には比表面積の経時変化を示している。結晶径が微細であるほどコーク析出後も細孔が残存しており、微細化に伴うコーク耐性向上が確認できる。

微細な結晶では同じ量のコークが析出しても閉塞する細孔が少なくなり、耐コーク性が向上すると考えられる。このことは、ゼオライトのマイクロ細孔容積を追跡することで確かめられる。図3には析出コークの体積に対するマイクロ細孔容積の変化をプロットしている¹²⁾。微細結晶では傾きは-1に近く、析出したコーク分だけマイクロ細孔が閉塞していることが示される。結晶径が大きくなると傾きは-1よりも小さくなり、コーク析出量よりも閉塞した細孔のほうが多くなっている。これは結晶表面近くで析出したコークによって、結晶内部の細孔が利用できなくなっていることを示している(図4)。結晶を微細化することにより、結晶内部のマイクロ細孔まで有効に利用することができる。

表2 粒子径と耐熱性の関係(括弧内は対fresh値 [%])

	BET比表面積 [m^2/g]	結晶化度 [%]	NH_3/Al [mol/mol]
微結晶 fresh	461 (100)	(100)	0.97 (100)
600℃×5h	—	—	0.32 (33)
600℃×50h	395 (86)	(90)	0.19 (20)
800℃×50h	343 (74)	(83)	—
大結晶 fresh	404 (100)	(100)	0.87 (100)
600℃×5h	—	—	0.38 (44)
600℃×50h	355 (88)	(89)	0.16 (18)
800℃×50h	335 (83)	(84)	—

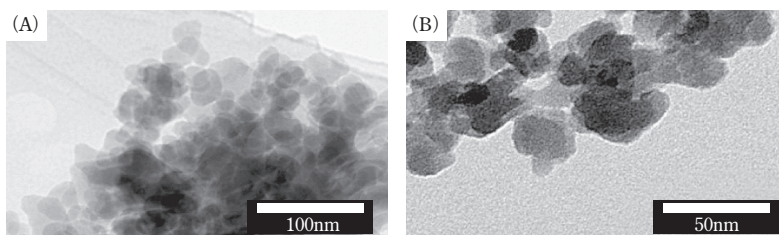


図1 ナノゼオライトのTEM像 (A) ZSM-5、(B) β

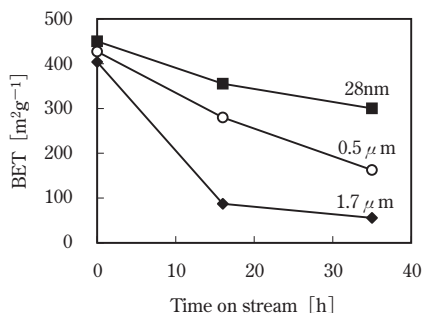


図2 コーキングに伴う比表面積の変化

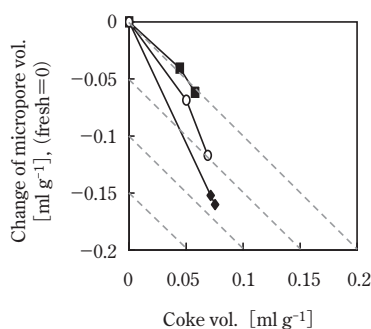


図3 コーク析出量とマイクロ細孔容積

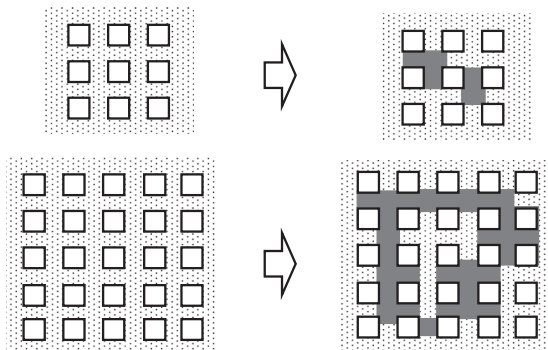


図4 コーキングによる細孔閉塞モデル

[4] 触媒反応の初期活性と結晶径の関係

モデル反応としてエタノールからのプロピレン合成を用いた。この反応はCO₂排出量削減の手法として期待されており、バイオエタノールから合成したポリプロピレンは、燃焼しても従来品の2割程度しかCO₂を排出しないと試算されている¹³⁾。2020年にはポリプロピレンの20%がバイオベースに置換されるとの予測もあり¹⁴⁾、今後の工業化が期待される。

まず初期活性と結晶径の関係を評価した。転化率を揃えてプロピレン収率を比較すると、微結晶よりも大結晶のほうがプロピレン収率が高かった。微結晶は細孔外酸点が多いため、そこで非選択的な反応が進行し、

プロピレン収率が低下していると考えた¹⁵⁾。なお、エタノール転化率は常に100%のため、ここではエチレンを原料と見なし、エチレン収率を揃えて評価している。

非選択的の抑制のため、外表面の不活性化(シリル化)を試みた(表3)。微結晶をシリル化することで、微結晶のSiO₂/Al₂O₃モル比のバルク組成(ICP-AES)は40から60に、表面組成(XPS)は37から100に上昇しており、結晶表面を選択的にシリル化することができた。またシリル化前後で外表面積、比表面積の変化は小さく、結晶の癒着や細孔閉塞は生じていないと思われる。

シリル化に伴いプロピレン収率は大結晶と同等まで上昇し、外表面における非選択的の抑制が示唆された。なおSiO₂/Al₂O₃モル比がプロピレン収率に影響している可能性を検証するため、SiO₂/Al₂O₃モル比60のZSM-5ゼオライト(結晶径37nm、シリル化なし)も評価したが、プロピレン収率は19%と低く、SiO₂/Al₂O₃モル比がプロピレン収率向上の主因ではないことが確かめられた。

表3 シリル化が物性とプロピレン収率に与える影響

	BET [m ² /g]	外表面積 [m ² /g]	C ₃ H ₆ 収率 [C-%]
シリル化微結晶	492	83	22
微結晶	461	94	17
大結晶	404	12	22

[5] 触媒寿命と結晶径の関係

コーキング耐性の向上を触媒性能の面から確かめるため、コーク析出を伴う触媒反応を検討した。反応にはエタノールからのプロピレン合成を用いた。

微結晶と大結晶をP修飾して触媒とし、触媒活性を評価した。P修飾触媒では結晶径に関わらず初期活性は同等であり、表面をシリル化しても選択率上昇は観察されなかった。H型ZSM-5ゼオライトとは異なる結果となった原因は、Pが外表面を覆い非選択的の抑制しているものと推測している^{16), 17)}。

図5、6に触媒性能の経時変化を示す。微結晶は200時間経過しても高いプロピレン収率を示すのに対し、大結晶は短時間で劣化が生じ、プロピレン収率の低下とエチレン収率の上昇が観察された。エチレン収率が経時的に上昇するのは、触媒の重合能力が低下しているためと思われる。なおエタノールからエチレンへの脱水反応は、いずれの触媒でも常に100%進行した。

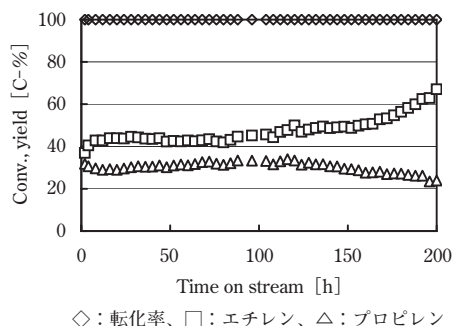


図5 微結晶を用いたエタノール→オレフィン反応

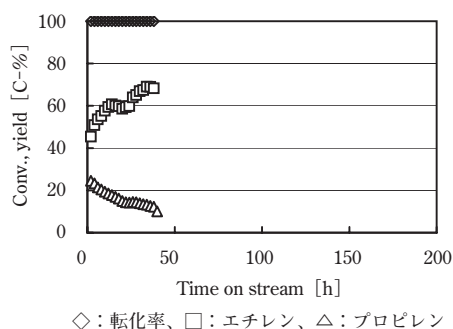


図6 大結晶を用いたエタノール→オレフィン反応

触媒性能の変化がコーキング劣化であることは、デコーク操作によって活性が回復することから確かめられる。なお微結晶の触媒は2回のデコーク操作後も図5と同等の性能を示しており、耐熱性に問題ないことも確認された。

4. まとめ

微細なゼオライトの物性と触媒活性を報告した。結晶の微細化に伴いコーキング耐性は大幅に向上しており、コーキングを伴う種々の化学反応に利用できるものと考えられる。また結晶の微細化は、物質移動の促進や外表面酸点増加といった効果もあり、物質移動抵抗の大きい液相反応、または細孔内に入らない大分子を基質とした反応などに適している。開発した微細ゼオライトが新しい反応系構築の一助になることを期待する。

5. 参考文献

- 1) 小野嘉夫、八嶋建明、ゼオライトの科学と工学、講談社サイエンティフィック (2000)
- 2) 板橋慶治、ゼオライト、20、3、89 (2003)
- 3) 西村陽一、ゼオライト、20、4、141 (2003)

- 4) M. Nakano, H. Ogawa, K. Itabashi, 東ソー研究・技術報告、45、29 (2001)
- 5) 小林渉、高光泰之、中野政雄、東ソー研究・技術報告、49、77 (2005)
- 6) 高光泰之、有賀耕、吉田智、小川宏、東ソー研究・技術報告、51、95 (2007)
- 7) 東ソー HP <http://www.tosoh.co.jp/zeolite/>
- 8) M. Guisnet, F.R. Ribeiro, Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysis (2011)
- 9) Z. Song, A. Takahashi, I. Nakamura, T. Fujitani, *Appl. Catal. A*, 384, 201 (2010)
- 10) W. Zhang, X. Han, X. Liu, X. Bao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 50, 13 (2001)
- 11) K. Kim, R. Ryoo, H.D. Jang, M. Choi, *J. Catal.*, 288, 115 (2012)
- 12) D.M. Bibby, N.B. Milestone, J.E. Patterson, L.P. Aldridge, *J. Catal.*, 97, 493 (1986)
- 13) 島田広道、バイオマスエネルギー先導技術研究開発、www.nedo.go.jp/content/100086226.pdf
- 14) 穴澤秀治、生物工学会誌、89、173 (2011)
- 15) T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A*, 403, 183 (2011)
- 16) J.C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, *J. Catal.*, 73, 147, (1982)
- 17) J. Caro, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Kärger, H. Pfeifer, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.*, 124, 367, (1990)