

依頼講演1 Structural disorder of zeolite frameworks: The analysis of the disorder, the formal description and worked examples

(RU Bochum^A, ETH Zürich^B, Tokyo Tech^C)

H. Gies^{A,C}, B. Marler^A, C. Baerlocher^B, L. McCusker^B, T. Yokoi^C

Disorder is a common phenomenon of porous materials. Zeolites in the broader meaning including microporous materials of different compositions show a broad distribution of disorder properties including dynamic and static disorder. Whereas dynamic disorder mainly concerns non framework constituents, in particular adsorbents, static disorder involves the cation distribution, the siting of T-atoms and the 3-dimensional organisation of building blocks.

In this presentation we will focus on the structural disorder in zeolites observed if the arrangement of building units is not periodic and its impact on diffraction data. Whereas dynamic disorder of sorbates in zeolite pore systems contributes to the background signal and to peak shape of Bragg-signals, the static disorder of cations and T-atom distribution shows up in the modulations of peak intensities. The structural disorder of building blocks, however, disrupts the periodicity of the structure and leads to typical signatures in the diffractions pattern. Here we present PXRD-experiments as a powerful tool for the analysis of structural disorder.

More than 50 years ago, erionite and offretite were studied extensively for applications, mainly in adsorption and separation. However, the structural features of the minerals disclosed, that their tetrahedral frameworks contained discontinuous arrangement of building blocks, stacking disorder of layer-like units, leading to dramatic changes in their properties. The most famous examples are the ERI/OFF intergrowth and zeolite β .

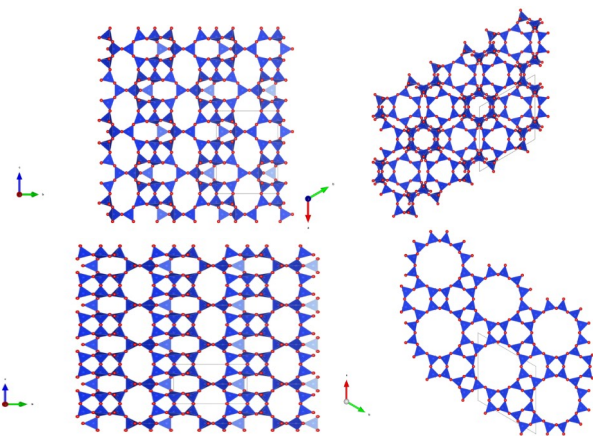


Fig. 1: The tetrahedral structure models show erionite (upper Fig.s) and offretite (lower Fig.s) to demonstrate that erionite intergrowth blocks the 12-ring opening restricting it to 6-rings. Only 2D 8-ring pores are left. The drastic structural effects are almost not visible in the PXRD of the ERI-OFF intergrowth.

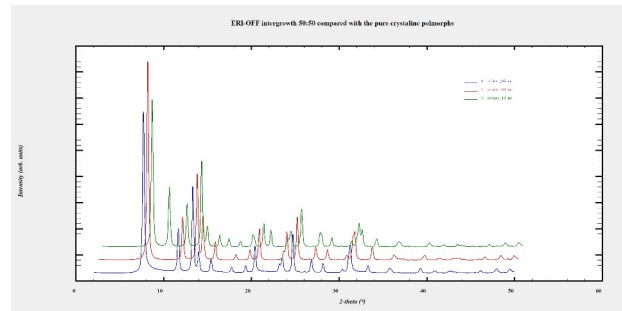


Fig.2: PXRD pattern of Eri, OFF and 50:50 intergrowth.

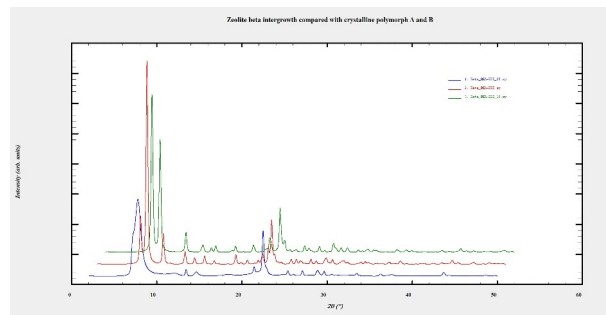


Fig. 3: PXRD pattern of BEA, BEB and 50:50 intergrowth beta.

In beta drastic changes in powder XRD are obvious. However, the structural changes in disorder beta don't affect the typical zeolite properties like adsorption or catalysis.

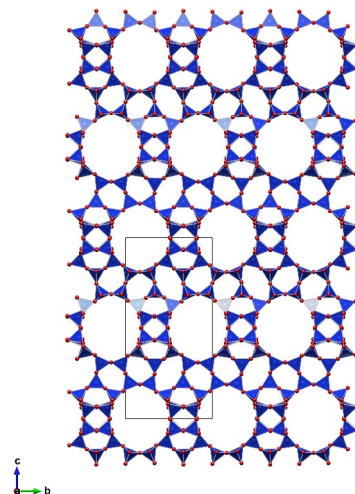


Fig. 4: Structure plot of zeolite beta with undisturbed 12-rings

In the presentation we will show how structural disorder can be detected in diffraction experiments. However, only complementary investigations disclose if the pore volume remains open and is still accessible for molecules. The

new examples shown are part of the updated section on intergrowth in the database of zeolite structures¹ of the structure commission of the IZA.

An interesting set of families of disorder involves chabazite materials. Natural chabazite might show intergrowth with gmelinite blocking the 12-rings of gmelinite similar to the erionite-offretite family. Synthetic materials involve the intergrowth between chabazite and AEI and chabazite and AFX². Similar observations hold for LEV-type zeolite intergrowing with AEI and AFX³. In these cases SCR properties and synthesis optimization depend on the analysis of the structural properties.

SSZ31 and SSZ-33 are two examples where notorious structural disorder is observed, however, without blocking the typical ultra large pores.

ZSM-48 is an interesting example where intergrowth has led to several publications analysing the phenomenon. However, the real crystal structure had not been solved yet experimentally. The 1-D 10-ring channel system with non-intersecting pores had been assumed as round with channel diameter of 0.56 nm. Recently, an experimental structure analysis revealed that the channels are oval even after calcination⁴.

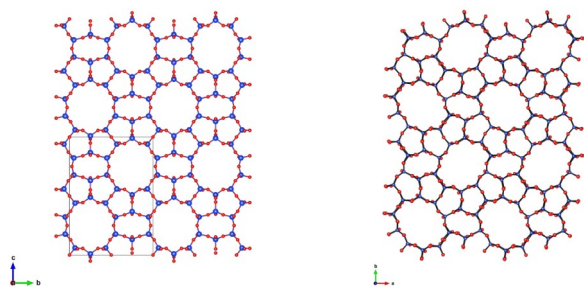


Fig. 5: Structure plot of the idealized and real ZSM-48 structure

The oval shaped channels might show distinct selectivities for sorption and catalysis. It also leads to distinct features in the XRD diagram. As far as disorder is concerned, there are two possible ways to describe the structure. Taking a layer slab cut parallel to the $[-110]$ direction (LLBU), we can connect neighboring slabs by shifting it along the channel axis by $c/2$ or along the diagonal $[(-a+b)]$ in steps of $n/6$ without distorting the silica framework.

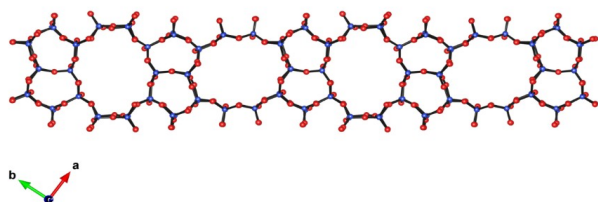


Fig. 6: Layer slab which assumed as building unit (LLBU) for ZSM-48

Using these structure models PXRD-diagrams of a selected number of disorder series were calculated and compared

with the experimental XRD-diagrams. It has been shown that the shift of the building unit along the channel axis reproduced the experimental pattern best when 5% disorder was introduced. This result holds for the material of which the structure refinement was performed. Looking at the experimental powder pattern of a number of other materials which were made available to us disorder varies and must be studied in more detail. This includes the large number of hypothetical model which can be made up by shifting the LLBU along the diagonal and for combinations of the shift components.

This work is in progress. The results of our studies involving all systems analyzed so far has been introduced as part of the data base of zeolite structures and is available from <http://www.iza-structure.org/databases/>. Also a comprehensive literature survey is included for further references.

References

- 1) Ch. Baerlocher, *et al.* Database of Disordered Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 2) Naraki, Y., *et al.*, ZTS-1 and ZTS-2: Novel intergrowth zeolites with AFX/CHA structure, *Microporous Mesoporous Mat.*, 254, 160-169 (2017)
- 3) Tsunoji, *et al.*, Dual Templating for AFX/LEV Intergrowth Zeolite, *Chemistry Letters*, 51, 121-123 (2022).
- 3) B. Marler, *et al.*, RUB-58, a fairly ordered member of the ZSM-48 family of zeolites, *Book of abstracts, IZA2022*, 182.

*hermann.gies@rub.de

特別講演 よく定義された結晶性メタロシリケート合成と放射光計測による構造解明に向けて

(東北大 SRIS^A) ○村松淳司^A

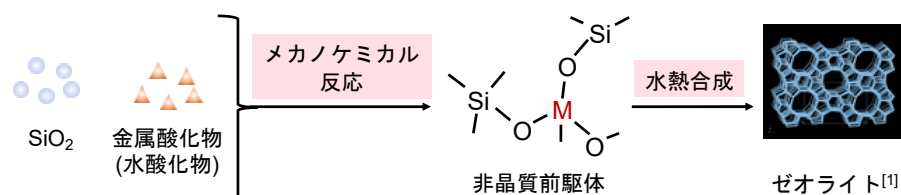


図1 メカノケミカル法の概要

のリザーバーとなり、過飽和度が制御されることにより、望まれない核生成など、二次反応を抑制できるからである。ただし、粒子間の凝集を防止する措置をする必要がある。

このメカノケミカル法の実施例と

1. 合成法

結晶性メタロシリケート粒子の合成は、メカノケミカル法と水熱合成法を組み合わせて行っている^[4]。その概要図を図1に示す。はじめに、 SiO_2 と金属酸化物(あるいは金属水酸化物)を遊星ボールミルにより粉碎・混合することで、両者の固体界面におけるメカノケミカル反応を誘起し、両者の界面の結晶構造が崩壊して Si-O-M 結合 (M: 金属元素) が生成する。さらにボールミル操作を続けることにより、両者のバルク内まで結合生成が進む。イオン半径の異なるヘテロ原子が導入されることで、結晶構造を保てなくなり、非晶質となる。次いで、得られた非晶質物質を前駆体として、水熱合成することで目的の結晶性メタロシリケートを得る方法である。

非晶質前駆体から結晶性メタロシリケートが生成するルートは、溶解再析出機構(Solution-Reprecipitation)であり、固体から固体に直接転換するわけではない。この場合、本手法の利点として、(i) ゼオライト骨格内に導入したい金属元素と Si との間に Si-O-M 結合を非晶質前駆体中に形成させることによって、ゼオライト骨格内への導入が難しい金属元素であっても比較的容易に導入を実現できること、また、図1に示したように、(ii) 水熱合成中に、非晶質前駆体から Si-O-M 結合を含む水溶性前駆体が生じ、これが順次ゼオライトとして固相析出する、固相-液相間の溶解平衡に支配されたプロセスを経るため、水溶性錯体の化学ポテンシャルが一定に保たれて、水熱処理の開始直後から終了時に至るまで、均質な粒子合成プロセスを実現できるというメリットがある。一方、一般的な水熱合成法では水溶性の原料を用いることが多いが、この場合、固体(結晶性メタロシリケート)の析出に伴って原料の化学ポテンシャルが逐次的に変化するため、均質な粒子合成プロセスとはならない。

また、粒径や結晶面などが揃った単分散粒子を目指すときには、このプロセスの中で、溶解律速となるようなシステム構築をすれば、nm サイズの粒子の種を用いるとともに、拡散律速成長により、簡単に単分散粒子が得られるようになる。これは、非晶質前駆物質が粒子生成に直接関与する前駆錯体

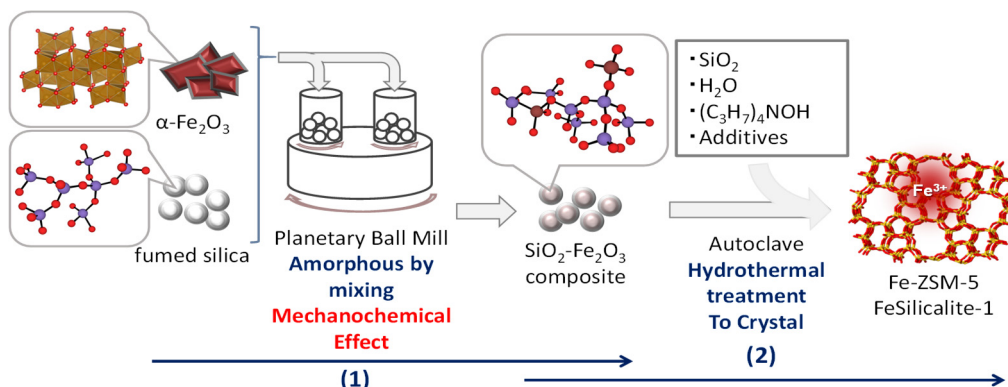


図2 Fe-MFI 合成のスキーム

して、Ti, Fe, Sn, Ga, Ce など、数多くの金属種を骨格内に導入した各種メタロシリケートの合成について報告してきた^[4]。本講演では、Fe-MFI に焦点を絞る。

2. Fe-MFI 合成

Fe-MFI は、ジメチルエーテルからの低級オレフィン合成触媒としての応用が期待されるため、本メカノケミカル法を適用してみた。Fe-MFI の合成スキームを、図2に示した。Fe の酸化物としては、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を使用した。

窒化ケイ素製の遊星ボールミルの容器(45 ml) 中に直径15 mm の窒化ケイ素製ボールを7個入れ、アエロジルシリカあるいはフュームドシリカと、ヘマタイトを、それぞれ60.0, 1.5 mmol を加えた。続いて遊星ボールミル装置 (P-7, Fritsch Japan Co., Ltd) に容器をセットし、600 rpm で15分回転、15分休止を1セットとし、それを0~192 回繰り返すことによりメカノケミカル処理を行った。メカノケミカル処理時間はこの回転と休止の合計時間のことを指す。次に Fe 前駆体を結晶性メタロシリケートへ転換させた。22 ml のテフロン容器中に、まず、この前駆体を入れ、モル比調節用の SiO_2 (Carplex), NaCl, TPAOH, HCl, 水を加え、以下の組成の混合物を作成した (組成比 1 Si: 0~0.02 Fe: 0~0.02 HCl: 0~0.5 NaCl: 0.5 TPAOH: 10~45 H_2O)。混合物は室温で0.25~168 h 攪拌し、次に50~110°C で予熱処理を0~72 h 行い、さらに160°C で3~168 h 水熱処理した。水熱処理後得た生成物を洗浄、乾燥し、540°C での焼成を行った。

図3に0~96 h メカノケミカル処理を行った $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite の XRD パターンを示す。これにより、メカノケミカル処理時間の増加によって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークの強度が減少することが明確に確認され、メカノケミカル処理中に内部の試料が回転するボールとボールあるいはボールと容器

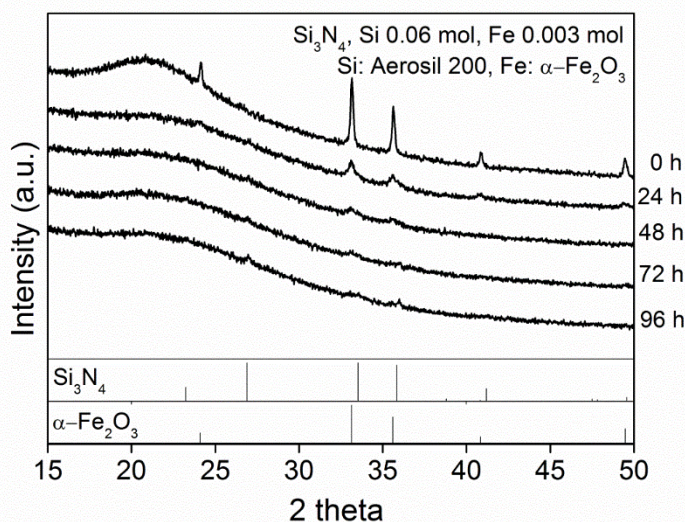


図3 メカノケミカル処理後の試料の処理時間の効果

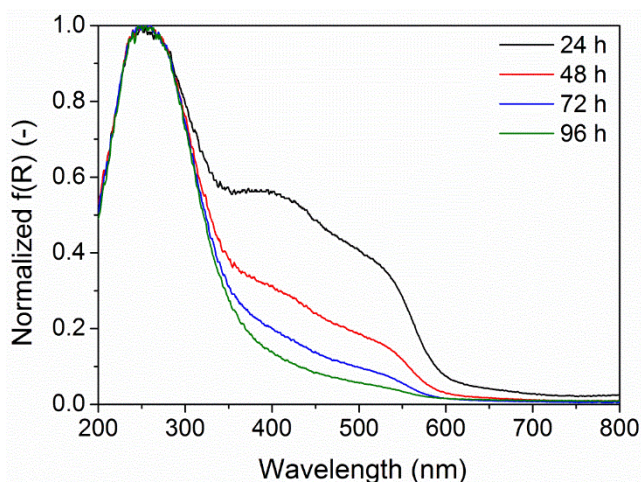


図4 メカノケミカル処理時間を変えた UV-Vis スペクトル

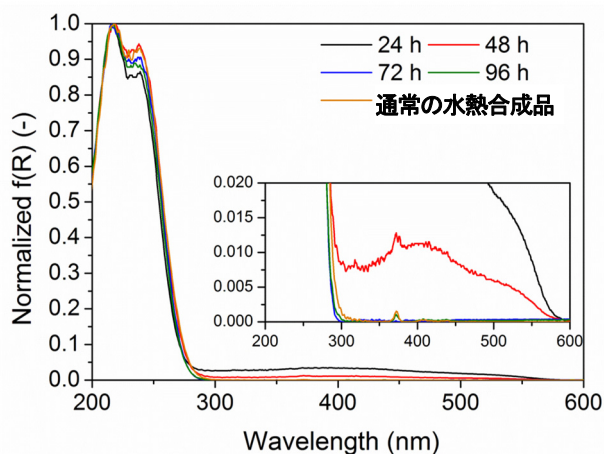


図5 メカノケミカル処理時間を変えて得られた前駆物質から水熱合成した Fe-MFI の UV-Vis スペクトル。

外壁の間に挟まれ、その時に加わるエネルギーによって非晶質化が進行したためと推察される。一方、処理時間の増加に伴い、 Si_3N_4 に帰属されるピークが確認されたが、これは処理中にボールあるいは容器外壁が削れることで成分が混入したものである。

図4にメカノケミカル処理時間の異なる $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite の UV-vis スペクトルを示す。図より処理時間の増加に伴い、 $\lambda = 300 \sim 600 \text{ nm}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由来の吸収量が減少し、相対的に $\lambda = 200 \sim 300 \text{ nm}$ 付近の孤立した Fe^{3+} 種の割合が増加することが確認された。これは、メカノケミカル処理によって Fe_2O_3 の結晶構造が崩れ、Fe 原子が SiO_2 ネットワーク中に徐々に拡散したためと推察される。

図5は、メカノケミカル処理時間を変えて得られた前駆物質を用い、水熱合成して得られた Fe-MFI の UV-vis スペクトルである。XRD 測定したが、短時間のときにも酸化鉄の存在は分からなかった。このスペクトルを見ると、処理時間の増加に伴い、 $\lambda = 300 \sim 600 \text{ nm}$ の酸化鉄由来の吸収が減少し、処理時間が 72 h 以上の試料は通常の水熱合成品と同じように、孤立4配位 Fe^{3+} 種 ($\lambda = 210 \sim 250 \text{ nm}$) に帰属される吸収のみが確認された。これはメカノケミカル反応が進行したことで Fe が SiO_2 中に取り込まれた前駆体となったことで、ゼオライト骨格へ導入されやすくなったためと推察される。一方、不十分な処理時間 (24 ~ 48 h) では SiO_2 中へ取り込まれなかった一部の Fe が細孔内もしくは粒子外に残存していると推察される。

3. 放射光計測による構造解明に向けて

Fe-MFI の Fe の K 吸収端 XAFS スペクトルを SPring-8 で測定したところ、XANES 領域のプリエッジピークにおいて、メカノケミカル処理依存性が見られた。また、メカノケミカル法前駆体を用いて水熱合成した方が、通常の水熱合成法に比較して、短時間で Si-O 骨格への Fe 導入が示唆された。

さらに、同じ非晶質前駆体を用いて、合成した異なる構造 (MWW, MFI, CHA 構造) の結晶性鉄シリケートの XAFS スペクトルを見ると、結晶構造に依存してスペクトル形状が変化しており、これはもしかしたら、結合角を反映している可能性がある。つまり、異種元素分布位置により XAFS スペクトル形状が変化する可能性を示唆していることが分かった。これらのデータの蓄積により、どの骨格構造に異種金属である Fe が入っているかを知る手がかりになるものと期待している。さらに、次世代放射光 NanoTerasu は、より低いエネルギー範囲に適用できるため、Al 周りの構造評価にも使える強力な武器になりそうである。

参考文献

- 1) K. Yamamoto, *et al.*, Chem. Lett. **35**, 570 (2006).
- 2) S.E.B Garcia, *et al.*, J. Jpn. Pet. Inst, **50**, 53 (2007).
- 3) K. Yamamoto, *et al.*, Microporous Mesoporous Mat., **101**, 90 (2007).
- 4) S.E.B Garcia, *et al.*, J. Mater. Sci., **43**, 2367 (2008).
- 5) K. Kanie, *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater., **19**, 545 (2018).
- 6) M. Yabushita, *et al.*, Mol. Catal., **478**, 110579 (2019).
- 7) M. Yabushita, *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., **60**, 2079 (2021).
- 8) M. Yabushita, *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., **60**, 10101 (2021).
- 9) R. Osuga, *et al.*, J. Jpn. Pet. Inst, **65**, 67 (2022)

*mura@tohoku.ac.jp
むらまつあつし

依頼講演2

自動車排ガス規制の歴史と触媒技術

(ジョンソン・マッセイ・ジャパン) ○山田 岳*

1. 緒言

20世紀の後半以降、世界中の各国でモータリゼーションが進むにつれ、大気環境の維持・改善のために自動車排ガスの排出を規制する法律が制定され、排ガス中に含まれる有毒成分を低減するためのエンジン技術や、浄化するための触媒技術が発展してきた。21世紀も引き続き規制の強化と技術革新が続いている。自動車の動力は、内燃機関から電動機関へ移行していくことが必然の流れとは思われるが、エネルギー密度、可搬性の観点から、内燃機関と電動機関のバランスを考えたエネルギーバランスが考慮され、大気環境を維持するためにも、継続的に内燃機関の排ガス処理技術を磨いていく必要があると考える。そこで、本講演では、これまでの規制の歴史と、これから導入される最新の規制までの変化を説明し、そこに使われている触媒技術を中心に、ゼオライトに関連した技術の現状と課題について触れてみたい。

2. 自動車排ガス浄化規制の歴史

世界の中で最も早い時期に自動車排ガスの規制は、1970年に米国で制定された Clean Air Act、通称マスキー法である。1) 当時の米国は、カリフォルニア州など、人口の多い地域で光化学スモッグの発生が頻発した。車両から排出される有害物質と大気汚染の因果関係が明らかとなった結果、規制の導入に繋がった。マスキー法が画期的と言われるのは、この規制を満たさない車両は販売が認められない、とした点にある。以降、世界の各国で排ガス規制の法律が制定されていく。例えば日本では、マスキー法を参考に、1973年に昭和48年排出ガス規制が制定されたのが最初で、欧州は1992年にユーロ1の規制が始まっている。以降、規制は徐々に厳しくなってきた。例として、日本のガソリン乗用車と欧州のディーゼル乗用車のNOxの排出量の規制値を図1に示した。日本では、2000年(H12)の短期規制や2005年(H17)の新長期規制と規制が進み、2018年(H30)では、より厳しいWLTCが試験法に採用された。また、欧州の例を見ると、1992年のEURO 1規制から2014年に導入されたEURO 6まで4年程度で更新されている。いずれも、規制開始の年と比べて、NOxの規制値は当初の10分の1以下となっており、社会的な大気環境改善の要求と車両数の増加に伴う排ガスの絶対量の増加を背景に、規制を強化する流れが継続している。欧州で近々提案されるEURO 7の規制では、今までの炭化水素(HC)、CO、NOx、粒子状物質(PM)に加えて、NH₃、CH₄、N₂O、HCHOといったガスが新たに規制されることが見込まれており、並行して導入される二酸化炭素の排出量規制を考慮して、排ガス後処理と電動化を同時に進めることが自動車開発の課題となっている。

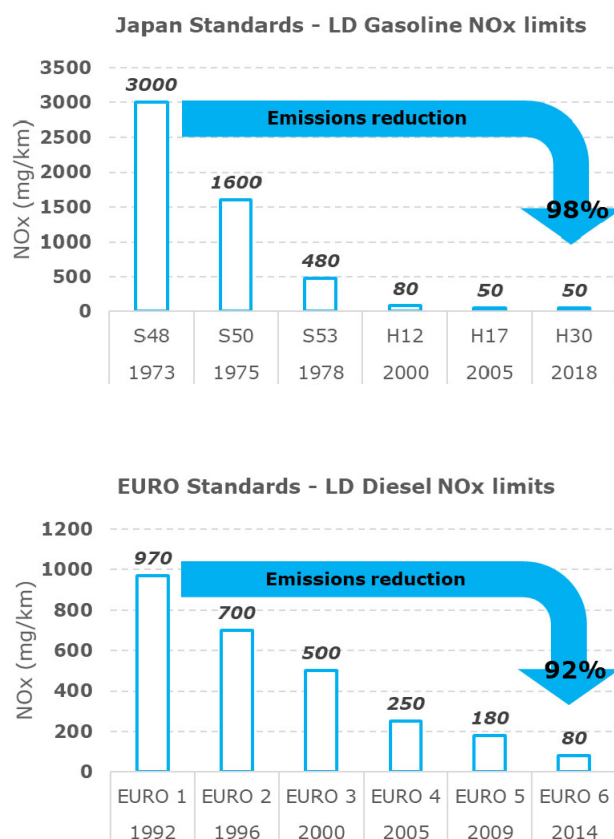


図1. 日本のガソリン乗用車および欧州のディーゼル乗用車のNOx 排出規制値の変遷

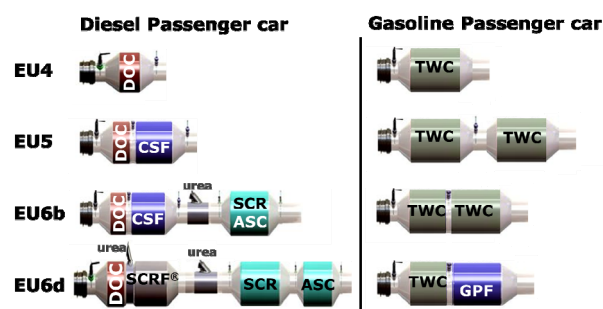


図2. 欧州における乗用車用排ガス浄化装置

3. 触媒技術

図2に欧州のEU4以降の各規制向けに採用されている触媒技術、レイアウトの例を示した。ガソリンエンジンでは、米国で規制が制定された当初、HCとCOを浄化する酸化触媒が使われていた。以降、NOxの規制が強化されるに従い、エンジンの燃焼技術でNOxの排出量を下げる努力がなされ、並行して三元触媒(TWC)の技術が発展した。排ガスに含まれる可

燃ガスと酸素の量が等量比になっている下で HC、CO、NO_x を同時に浄化する触媒技術である。EU4 以降も、基本的な考え方は変わっていないが、材料や調製方法の進化と、それを使う車両側でエンジンの制御法やセンサーの進化、搭載位置の最適化等で、システムの性能向上と同時に、貴重な貴金属の使用量の削減も達成されている。また、欧州では、EU6d 規制でより小さい PM まで排出規制が導入された結果、セラミックフィルターもしくはセラミックフィルターに TWC を塗布したものが使われるようになった。ゼオライトに関連した技術では、ガソリンエンジン向けとして、2000 年代初頭に、始動直後の HC を一時的に触媒にため込む HC トラップ触媒が開発されている。ガソリンエンジンの場合、例えばエンジン近傍では、触媒の温度は 1000℃ 近くまで上昇することがある。したがって、ゼオライトの中でも Si/Al が非常に高く熱安定性に優れる高いもので、MFI や BEA が用いられた。

ディーゼルエンジンの排ガス処理は、ガソリンエンジン用の TWC のような、一つの触媒で全ての対象となる有害ガスを浄化できる技術はなく、したがって個々に優れた浄化性能を持つ触媒を組み合わせている（図 3）。規制が始まった当初は HC と CO を酸化除去するのみであったが、その後 PM を除去するためのフィルター（CSF）が搭載され、さらに規制が進んで NO_x を浄化する SCR 触媒と、余剰な NH₃ の放出を防ぐ ASC が採用された。

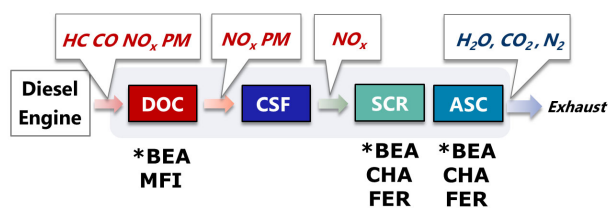


図3. ディーゼルエンジン用排ガス浄化システムの仕組みと使用されているゼオライト

ゼオライト技術は、ディーゼルエンジン排ガスの浄化に非常に大きな貢献をしている。あおの吸着能力を活用して DOC に使われ始めたあと、2008 年以降では Cu や Fe を活性成分とした SCR に無くてはならない技術となった。図 3 にあるように、DOC では耐熱性を備えた *BEA と MFI が使われており、SCR、ASC では、CHA や FER といった細孔径の小さいゼオライトの採用実績、および多くの検討例がある。システムの浄化性能を向上させ、かつ温度の高い条件や硫黄やリンといった被毒物質への耐久性を持たせて、長寿命化することも必要とされていて、ゼオライトへの期待も大きい。なお、現時点で、特に大型ディーゼルエンジン用の排ガス処理システムでは、40L ほどの大容量の SCR 触媒が搭載されている車両もあり、化学工業以外の分野で相当量のゼオライトが使われている珍しい技術分野となっている。

4. これからの排ガス浄化触媒技術

図4に、2025年以降に導入予定の、EURO 7規制向けに予想されている排ガス処理装置のレイアウトを示した。これまでと同様に、規制が厳しくなることで排ガス浄化システムにも変化があると考えられる。ディーゼル、ガソリンに共通して検討されているのが、車両の電動化を前提として、触媒の早期活性化を目的とした EHC の採用がある。また、個別にみるとディーゼルでは尿素インジェクターの追加や SCR 機能を持つ触媒の大型化、ガソリンでは TWC の追加による浄化性能を強化が見込まれる。同時に各触媒の機能を強化するための開発が活発になることも予想され、ゼオライト他の材料に対する期待も大きい。

最後に、今後は CO₂排出量削減を目的に、天然ガスや水素といった、実績が少ない、もしくはない内燃機関の需要が増えることも予想されているため、国や地域のエネルギーバランスに対応して、多様な燃料のそれぞれに対応した排ガス浄化触媒が必要とされ、技術的にもさらなる展開があると考えている。

Example: future next step: LD emission systems (EURO 7)

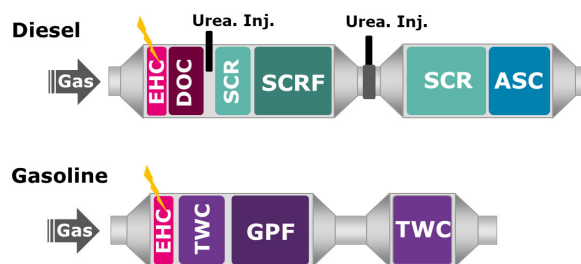


図4. EURO 7 規制用として予想されている排ガス浄化システムの例

5. 略称

ASC: Ammonia Slip Catalyst
 CSF: Catalyzed Soot Filter
 DOC: Diesel Oxidation Catalyst
 EHC: Electric Heated Catalyst
 GPF: Gasoline Particulate Filter
 RDE: Real Drive Emission
 SCR: Selective Catalytic Reduction
 SCRF: SCR Filter
 TWC: Three Way Catalyst
 WLTC: Worldwide harmonized Light Vehicle Test Cycles

6. 参考文献

- 1) Worldwide Emissions Standards 2019/2020, Delphi Technologies
- 2) Preliminary findings on possible Euro 7 emission limits for passenger cars and LCVs

* Takashi.yamada@mattheyasia.com
 やまだ たかし

特別企画1

カーボンニュートラルに向けた ゼオライトの貢献可能性

(三菱ケミカル) 武脇隆彦*

1. 緒言

気候変動に関する政府間パネルの第6次評価報告書が提出され、その中で二酸化炭素濃度の上昇についての警鐘が鳴らされ、その削減が急務であることがより具体的に示されました。ウクライナにおける戦争でロシアからの天然ガスの輸出が制限され、世界中でエネルギーの重要性が再認識されています。一時的に化石燃料への期待が高まる可能性があります、欧州を中心に、これを機会に大きく化石燃料依存の体質を変化させようという方針が高まる可能性があります。

日本においても2050年カーボンニュートラル宣言が出され、それに伴うグリーンイノベーション戦略が出されました(2021年6月改訂)。2021年4月には2030年に46%のCO₂削減が気候サミットで表明されました。このように温暖化対策は喫緊の課題であります、一方で国際エネルギー機関(IEA)などの報告書では、そのための主要な技術はまだ完成されておらず、これからイノベーションにかかっていると言われています。温暖化対策には、省エネルギー化をより促進するための技術、高効率低コストのCO₂回収技術、回収したCO₂を有効利用する、いわゆるCCU技術、そのためのCO₂フリー水素製造技術、ポリマーのケミカルリサイクル

技術など多くのイノベーションを必要とする新しい技術が必要です。

一方で、すでに様々な領域でゼオライトが利用されており、最近では、放射線汚染水の処理や、COVID-19のパンデミックにおける呼吸器系治療のための空気中からの酸素濃縮材料などに使われ注目されています。これからのデジタル化社会において、これまでにない機能を持つ材料が必要とされ、ゼオライトも例えばポリマーと複合化させたりすることにより、新しい物性の発現が期待され、用途の拡大が行われるのではないかと考えております。

そういう点で、ゼオライトはカーボンニュートラルへ向けて重要となってくるCO₂吸着や分離、CCUのための触媒反応などの分野で貢献できる事がたくさんあると思われます。気候変動という地球の危機において、まさしく産官学の連携でゼオライトが地球を救うことができるかもしれないという志をもって研究開発を進められればいいのではないかと僭越ながら思っております。講演では、現状のRD例などを中心に、ゼオライト(多孔性材料)の可能性について紹介したいと思います。

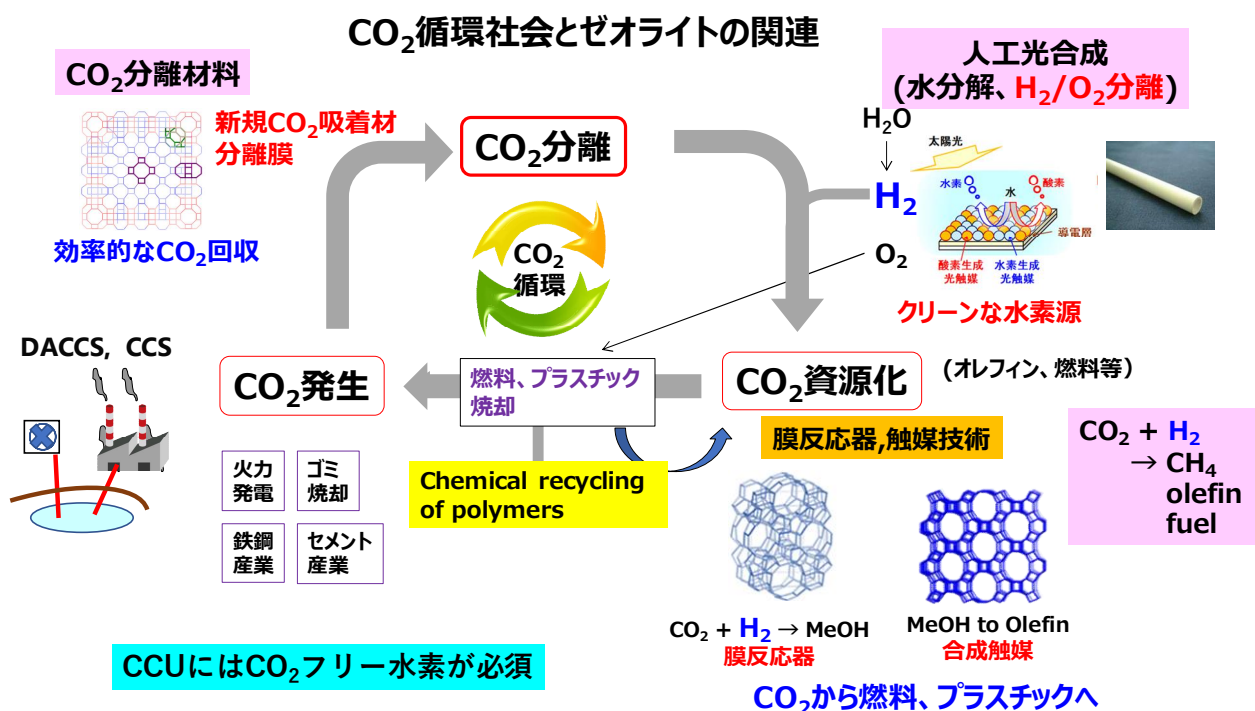


図1. CO₂循環社会とゼオライトとの関係

2. CO₂ 排出量削減のための RD 例の紹介

CO₂ 排出量削減においては、図2に示すように、まず省エネプロセスの導入や機器の高効率化により、エネルギーの効率化を行う必要があります。さらにエネルギーを電化し、その電力を太陽光や風力などの再生可能エネルギーとしていくことが重要です。それでも排出される CO₂ については、種々の CO₂ 回収技術を利用して、できるだけ高効率低コストで回収、利用、貯蔵を行う必要があります。

これまで上記に関連する RD を種々行ってきており、それらの概要について発表においては紹介します。その中の一つとして、NEDO の人工光合成化学プロセスプロジェクトがあります。このプロジェクトは、2012～2021 年度（2012～2013 年度は経済産業省、2014 年度からは NEDO のプロジェクトとして実施）の事業で、太陽光エネルギーを用いて、水や二酸化炭素などの低エネルギー物質を、水素や有機化合物などの高エネルギー物質に変換する技術の開発を実施してきました。図3に人工光合成プロジェクトの概略を示しましたが、大きく3つのプロセスからなります。すなわち、①太陽光下で光触媒による水の光分解を行い、水素／酸素を

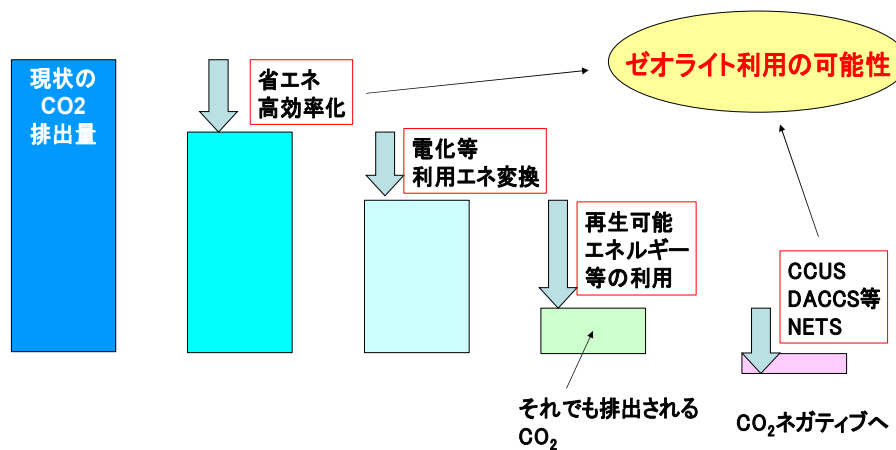


図2. カーボンニュートラルの方向性のイメージ

製造し、②生成する水素／酸素混合ガスから、分離膜等を用いて、水素を安全に分離し、③合成触媒を用いて、この Solar-水素と二酸化炭素から化学品原料であるエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するプロセスからなるものです。プロジェクトでは、この人工光合成型の化学プロセスを確立し、化石資源からの脱却や資源問題・環境問題の解決を目指しています。

takewaki.takahiko.mb@m-chemical.co.jp

たけわき たかひこ

太陽光下、①光触媒による水の分解で得た水素／酸素から

②水素分離膜等を用いて水素を安全に分離し、

③合成触媒を用いて水素と二酸化炭素から化学品原料である低級オレフィンを製造する

人工光合成・化学プロセスを確立し、化石資源からの脱却や資源問題・環境問題の解決を目指す。

人工光合成PJ： 250万トンの水 と 150万トンのCO₂ から 50万トンの化学原料を作る

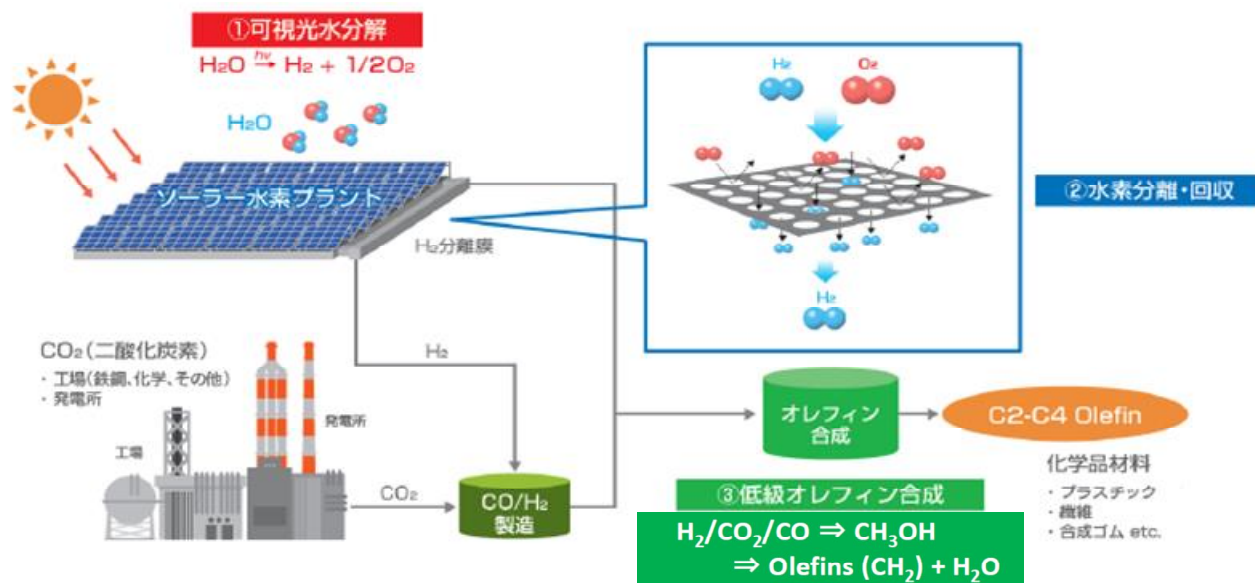


図3. NEDO 人工光合成化学プロセスPJの概要

特別企画2 旭化成のカーボンリサイクルへの取り組みのご紹介

(旭化成株式会社 研究・開発本部 化学・プロセス研究所 西山 ブディアント*)

1. カーボネート製造技術の開発

ポリカーボネート樹脂 (PC) は自動車のヘッドライトカバーやパソコンの外装などに幅広く使われている。従来の PC 製法では、毒性の高いホスゲンを用いて製造されており、安全性の課題だけでなく、エネルギー消費量についても課題が残されていた。このような背景のもと、旭化成株式会社は NEDO プロジェクトにおいて、PC の原料であるジフェニルカーボネート (DPC) の新製法として、ジアルキルカーボネート (DRC) を経由した製造プロセス (ジアルキルカーボネート法ジフェニルカーボネートプロセス、以下、「DRC 法 DPC プロセス」) の実証プラント (図1) を2015年から水島製造所内に建設し、連続運転により新製法の検証を行った。

新製法「DRC 法 DPC プロセス」は、原料としてアルコール、CO₂、フェノールを使用し、旭化成が開発した独自の触媒およびプロセスを用いて DRC を経由して DPC を製造する技術である (図 2)。実証プラントにて連続 1,000 時間以上運転させ、運転安定性と操作性を確認した。

実証運転の結果、CO₂ とアルコールから DRC を製造する工程 (DRC 工程) と DRC とフェノールから DPC を製造する工程 (DPC 工程) における触媒サイクルプロセスや触媒性能、反応装置の性能、未反応の原料のリサイクルシステム等について、連続運転による製造プロセスの成立性の検証を行い、下記の成果が得られた。

- 1) 連続運転は 1,000 時間以上に達し、工業プロセスとしての運転安定性と、その操作性を確認。
- 2) 省エネ、CO₂ 排出量削減プロセスを実現。
- 3) 安全な原料である CO₂ を用いた PC 製造プロセスの実現。

DRC や DPC は様々な化合物への展開が可能な中間原料であり、PC のみならず、今後も新たな用途を開拓していく。



図 1. 実証プラント (旭化成 水島製造所)

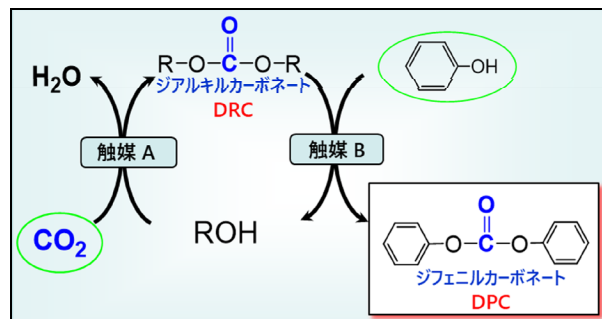


図 2. DRC 法 DPC プロセスの概要

2. イソシアネート製造技術の開発

ポリウレタンは、フォームクッション、断熱フォーム、塗料、接着剤、合成皮革、弾性繊維などの用途に幅広く使用されている樹脂である。脂肪族イソシアネートは脂肪族ポリウレタンの原料であり、ベンゼン環を有せず耐黄変性や耐候性に優れるため、塗料 (コーティング) として用いられている。ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) はその代表化合物である。従来のイソシアネート製法では、毒性の高いホスゲンを用いて製造されており、安全性の課題だけでなく、エネルギー消費量についても課題が残されていた。これら課題を解決するために旭化成は CO₂ 誘導体による独自のカルボニル基導入技術に基づいたイソシアネート製法の開発を行っている。

安価でかつ安全な CO₂ 誘導体である尿素を原料とするイソシアネート製法の開発は古くから行われてきたが、これまで実現できなかった。旭化成は世界初となる尿素法イソシアネートの製造技術 (SS-Agent 法 ; Strategic Sustainable Active Reagent) の開発に成功した (図3)。本製造技術では独自に開発した熱解離反応蒸留技術によって、副反応物を熱解離させて蒸留することで正反応に集約させることで収率を向上させることが可能になった。

SS-Agent 技術をさらに応用展開し、CO₂ 誘導体を利用した特殊ポリウレタン原料 (多官能イソシアネート) 製造技術を確認した。開発品は超低粘度、非揮発性といった特性があり、例えば新車トップコートのクリア塗装向けに展開できる (図4)。さらに開発品は低温硬化性という特性も備えており、焼付工程の低温化のみならず、低温で硬化するため塗装工程の短縮化も可能になり、自動車塗装における CO₂ の排出削減への貢献が期待できる。

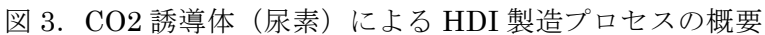


図 4. 開発品の特長

にしやま　ぶでいあんと

特別企画3 エネルギー・液体燃料の低炭素化とその技術開発の取組み

(ENEOS 株式会社) ○ 壺岐 英

1. はじめに

カーボンニュートラルに向けた取り組みが加速する中、日本の CO2排出量の2〜3割を占めるとされる輸送部門での低炭素化・脱炭素化は重要な課題である。自動車・トラックなどの分野では電気、水素への移行が進みつつあるものの、カーボンニュートラル化に向けて液体燃料からの転換が難しい分野も存在する(表1)。特に、航空機部門、大型船舶部門のカーボンニュートラルにおいては液体燃料からの置き換えが難しい面があり、技術開発を含めた取組みが求められる。ここでは、輸送分野を例に、エネルギー・燃料のカーボンニュートラル化に向けた背景・動向、課題等について述べる。

表1 カーボンニュートラルにおける燃料の転換

種類	駆動	現在 ⇒	将来
乗用車	エンジン モーター	ガソリン, 軽油 ⇒	バイオガソリン/合成燃料 電気, 水素
トラック	エンジン モーター	軽油 ⇒	バイオ軽油/合成燃料 電気, 水素
航空機	ジェットエンジン	ジェット燃料 ⇒	バイオジェット, 合成燃料 水素, 電気
大型船舶	エンジン/モーター	重油 ⇒	バイオ燃料, 合成燃料(メタノール含) ガス(LNG, バイオメタン, 合成メタン) 水素/アンモニア
鉄道	モーター エンジン	電気 軽油 ⇒	電気 (軽油/バイオ燃料/合成燃料)

2. 燃料の特性

カーボンニュートラルを達成するための輸送用燃料として、大きくは従来からの液体燃料に加えて、水素、電気(蓄電池)などが候補となる(図1)

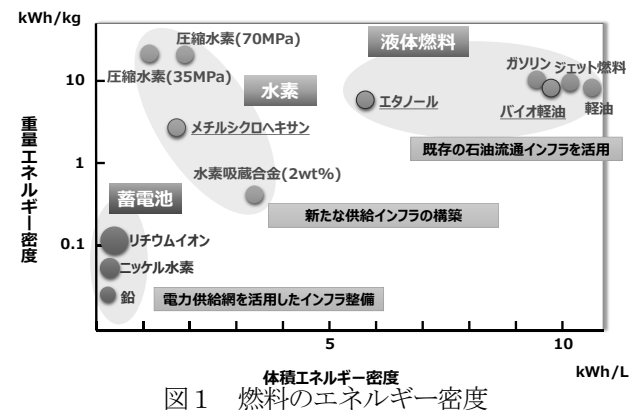


図1 燃料のエネルギー密度

液体燃料は、重量当たりおよび体積当たりのエネルギー密度が高く、容易な取り扱い性と併せて広く普及している。一方で、水素は新たな供給インフラの整備が必要であり、燃料電池自動車の普及と併せて官民で

重点的に取り組んでいるところである。

3. 航空部門のカーボンニュートラル化

ここでは特に航空部門のカーボンニュートラル化に触れたい。前述の通り、航空部門の液体燃料からの転換は難しい面があり、特に燃料でのカーボンニュートラル化が求められている。国連機関である ICAO (International Civil Aviation Organization) の勧告 (CORSIA ;Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation) において、オフセット義務量設定がなされており、当該分野の低炭素化が必須となっている。特に、10月の ICAO 総会において、CO2排出基準量が、「2019年の排出量」から「2019年排出量の85%」と規制が強化された。

対策として、Technology Development、Operation and Infrastructure Improvements に併せて SAF(Sustainable Aviation Fuel)、Offset Credit が手法として取りうるとされているが、直接的、即効的に効果のある SAF に期待が集まっている。

4. 燃料のカーボンニュートラル化への取組み

ENEOS では、燃料の低炭素化・カーボンニュートラル化に向けて取り組んでいる。

木質バイオマスや古紙からのエタノール製造、廃食用油などの油脂からの燃料製造、将来に向けて CO2とCO2フリー水素からの合成燃料製造といった課題に取り組んでいる(図2)。バイオ燃料については、燃料製造技術と併せて原料の調達が大きな課題である。また、原料の非可食化も欧州(ReFuelEU)などを中心に世界的に求められている。これらの要求を両立しうる原料の確保と転換技術の獲得が急務である。

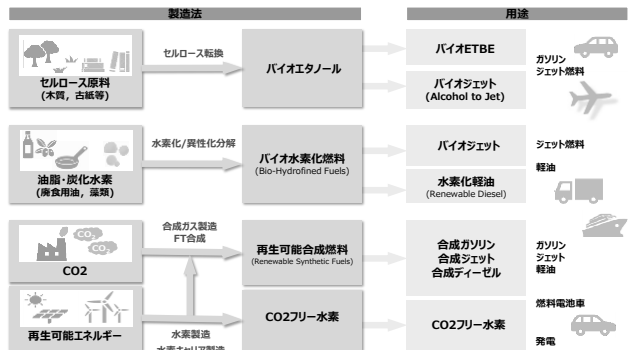


図2 燃料のカーボンニュートラル化への取組み

*iki.hideshi@eneos.com

いき ひでし

特別企画4 カーボンニュートラルな燃料製造に必要な ゼオライト触媒を考える

(成蹊大理工)○里川重夫*

1. カーボンニュートラルな燃料製造プロセス

これまでの人間活動は主に化石燃料の燃焼により生じた動力や電力をエネルギー源としてきた。これまで日本では化石資源の有効利用や CO₂排出削減に向けた取り組みとして、燃焼の高効率化や燃料電池といった省エネルギー機器の開発を行ってきた。しかし、2050年に CO₂排出実質ゼロを達成するには、化石燃料を使用しないで人間活動を行えるような社会基盤の整備が必要である。つまり再生可能エネルギーをすべてのエネルギー源として考えねばならず、大きな変革が要求されている。

再生可能エネルギーからは得られるのは電気エネルギーであり、これを貯蔵する場合は化学物質に変換する必要がある。そのため蓄電池の高性能化や水素、水素キャリアへの変換技術に関する取り組みが行われてきた。しかし、これまでの既存のエネルギーインフラの存在を考えると、生成した水素は大気中の CO₂と反応させて炭化水素にすることが望ましい。したがって、カーボンニュートラルを達成するには CO₂リサイクルが重要技術となる。

移動体燃料を考えた場合、電気で動く電車や電気自動車は再生可能エネルギー由来の電力や水素をそのまま用いることが出来る。一方、航空機、船舶などエネルギー密度の高い燃料が必要な用途には、引き続き炭化水素系燃料が必要となる。そのための新しい化学プロセスが必要となる。水素は再生可能エネルギー由来の電力を利用して水の電気分解により製造し、炭素源は空気から CO₂を分離回収して利用する必要がある。そして CO₂と水素から炭化水素を製造する方法としては主に二つのルートがある。一つ目はメタノール合成反応と MTG 反応を利用した方法であり、二つ目は逆水性ガスシフト反応とフィッシャー・トロプシュ (FT) 合成反応を利用した方法である。

化学品製造に関しても同様のことがいえる。電力や水素ではプラスチック類は製造できないため、これらの化学品製造の原料にも CO₂と再エネ由来の水素を使うことになる。化学品は燃料に比べれば付加価値が高く実現のハードルは燃料ほど高くはないと考えられる。また、化学品はリサイクル方法も重要になる。現在のように廃プラの多くがサーマルリサイクルでは燃料利用と同様に、プラスチック製造にも大気中の CO₂を利用しなくてはならない。しかし、再エネ電力を利用して廃プラをケミカルリサイクルすれば、大気中からの CO₂回収をせずに化学品が製造できる。本発表ではこれらのプロセスでゼオライトの果たす役割を考えたい。

2. CO₂分離回収

CO₂の分離・回収法は、大きく分けて化学吸収法、物理吸着法、膜分離法に分類される。アンモニア製造プロセスなど、大規模な化学プロセスでは化学吸収法

が使われてきた。化学吸収法は CO₂を含むガスを塩基性溶液と接触させて溶液中に CO₂を吸収し、加熱再生することで CO₂を発生させ回収・濃縮する方法である。化学吸収法はプロセス内で発生する排熱が利用できることから主に利用されてきたと思われる。一方、カーボンニュートラルに必要な技術は空気中に約0.04%含まれる希薄な CO₂を回収・濃縮する技術 (Direct Air Capture: DAC) である。この場合も化学吸収法での回収が考えられているが、空気と吸収液の接触効率の低さや CO₂を排出する際に必要なエネルギーが大きいことなどコストダウンに向けた課題は多い。

一方、物理吸着法による CO₂の回収・濃縮も検討されているが、従来はポンプなどの駆動電力が大きいことが問題とされてきた。しかし、カーボンニュートラルを目指す場合、我々が使用できるエネルギー源は再生可能エネルギー由来の電力であり、加熱するにも電力から得る方法を考える必要がある。したがって、従来の考え方が大きく変わる可能性があり、物理吸着法にも可能性があることが分かる。また、空気中には大量の水分など妨害物質は多くあるため、吸着材には CO₂に対する選択性が必要となる。このように考えると DAC のための CO₂回収・濃縮システムの開発にはゼオライトや MOF といった多孔質材料を用いた吸着システムも実現可能性があることが分かる。

3. 水電解による水素製造

水の電気分解は古くから水素製造に利用されている方法で、電解質に濃厚な KOH 水溶液を用いたアルカリ水電解が用いられている。既に工業化された技術であるが電解効率は低い。一方、スルホン酸系のプロトン伝導性ポリマーを用いた PEM 型水電解は、電解効率が早く早期の工業化が期待される。ただし、電解質の酸性度が高く水電解電極には稀少な貴金属しか利用できないため資源量や高コストになる問題がある。これを解決する手段として、電極の卑金属化がある。例えばカソード (水素発生極) は通常 Pt/C が使用されるが、貴金属に類似した性質を持つ電極材料として遷移金属炭化物 (TMC) などがある。また、様々な構造の材料が開発されているカーボン自身も電極としての性能がある。アノード (酸素発生極) は水の電気分解による酸素発生があるため多くの材料は溶出してしまう。現状では IrO₂のみ使用できると考えられている。しかし卑金属である MnO₂に微量の IrO₂を添加するだけで使用できるという研究例もある¹⁾。

一方、著者らの研究グループは電解質の中性化に注目して検討したところ、水中でのゼオライト圧粉体表面のプロトン伝導現象を発見した²⁾。現在、ゼオライト表面上のプロトン伝導メカニズムと、ゼオライト電解質を用いた水電解セルの開発に関する研究を進めている。

高温で作動する水素製造法に水蒸気電解法がある。酸素イオン伝導性のセラミックス電解質膜を利用して 800 °C 付近の高温で作動する水蒸気電解法 (SOEC) は、理論電解電圧が低いことから次世代の水電解技術として期待されている。基礎研究ではあるがゼオライトを原料としたガラス電解質膜に関する研究がある³⁾。ゼオライトは交換性陽イオンがあり、電気的絶縁性があるので、イオン伝導性電解質としての可能性がある。古くからゼオライトの有するブレンステッド酸点のプロトン伝導性が注目されているが、なかなか高い伝導度が出ていないのが現状である。

4. メタノール合成経路の燃料合成

メタノールは CO₂ と水素から銅系触媒で合成できる。現在工業化されているのは合成ガスからのメタノール合成であるが、CO₂ を含む合成ガスの方が反応速度は高い。つまり CO₂ と水素からメタノールを製造することは可能であり、海外では既に工業的に製造されている。反応圧力を 5-10 MPa という高压にしても平衡転化率が 25% 程度という平衡制約の厳しい反応なので、大量のリサイクルが必要など、効率面では課題があるが、実際に工業製造の出来る技術といえる。

メタノール合成触媒に酸触媒を加えるとジメチルエーテルが生成する。例えば、銅系触媒とゼオライトを混合すると CO₂ と水素から一段で DME を合成することが出来る。メタノールや DME はそのまま自動車燃料として用いることができるので、再エネ電力と大気中の CO₂ から製造すればカーボンニュートラルな燃料となる。

メタノールを ZSM-5 や SAPO34 などのゼオライト触媒と接触させると、DME からさらに脱水反応が進行して低級オレフィンが生成する。いわゆる MTO (Methanol-to-Olefin) 反応である。この方法を用いればエチレン、プロピレンを製造することが出来る。さらに反応が継続すると脱水素環化して芳香族化合物が得られる。芳香族が多く含まれるとガソリン燃料として利用できるため、MTG (Methanol-to-Gasoline) 反応という。MTO、MTG 反応とも炭素析出の激しい反応であるが、反応と再生を繰り返すことで海外では工業化された。したがって工業的に製造することは可能である⁴⁾。

エチレン、プロピレンは石化製品の間原料である。石油化学製品の多くは分子内に酸素を有しており、ナフサクラッカーから始まる石油化学プロセスは重合と酸化の化学である。したがって、原料に CO₂ を用いて、中間原料としてメタノールや DME を考えるのであれば、オレフィンに転換することなく酢酸などの最終製品に変換すべきである。ここにもゼオライトは大いに役立つと思われる。

5. Fischer-Tropsch 合成経路の燃料合成

CO₂ と水素の混合ガスから CO と水を生成する反応を逆水性ガスシフト反応という。この反応は吸熱反応なため、温度が高くないと化学平衡の制約上 CO に変換できない。逆水性ガスシフト反応もメタノール合成と同様に銅系触媒を用いることが出来るが、化学平衡制約があり、高温で用いる場合は特に工業触媒はない。

FT 合成法は合成ガスから直鎖状の炭化水素を製造する技術である。1-3 MPa 程度の圧力で鉄系触媒やコバルト系触媒を用いて行う反応である。代表的な生成物は炭素数の異なる直鎖アルカンの混合物で、Anderson-Shulz-Flory 則に従い炭素数分布が決まるとされている。ただし、生成物は触媒の種類や反応条件によっても異なり、鉄系触媒を用いた場合は低級オレフィンが主に生成し、アルコール、カルボン酸などの含酸素化合物も副生成する。これらの後処理にゼオライトが用いられる。燃料に用いる場合は直鎖パラフィンでは流動性に欠けることから、分枝構造にする必要がある。ゼオライトは直鎖パラフィンを異性化することが出来る。また、液体成分になっていない低級オレフィンを芳香族化して液体燃料に組み入れることが出来る。さらに、含酸素化合物を脱水することで炭化水素にすることができる。さらに、炭素数の大きなワックス成分を分解して液体収率を上げることが出来る。つまり、ゼオライトは FT 合成反応により得られた一次生成物を、必要な成分に変換していくために必要不可欠な触媒になっている。また、FT 合成触媒とゼオライトを複合させることで同一触媒でありながら生成物分布を狭くする取り組みが行われている⁵⁾。

6. 廃プラのケミカルリサイクル

現在、廃プラスチックのリサイクルは燃焼利用するだけのサーマルリサイクルが主流であるが、燃やしてしまうと CO₂ になってしまうので損失が大きい。そもそも CO₂ から炭化水素を作るのであれば、炭化水素のまま変換してケミカルリサイクルを目指す方が将来は有利になると考えられる。ポリエチレンは急速熱分解するとポリマー鎖が切れて様々な炭化水素の混合物となる。これを高温で ZSM-5 などのゼオライトに通すと芳香族化合物 (BTX) が生成するという報告がある⁶⁾。熱分解とそれに続くゼオライトの触媒変換を上手に用いると廃プラの有用化学品への転換も進むのではないと思われる。

7. おわりに

カーボンニュートラル技術への転換はエネルギー利用や化学品生産の方法を大きく変えることになる。このことは既存の産業構造を大きく変革し、新たなビジネスチャンスを生み出すことは間違えない。これらの新しいプロセスでゼオライトが果たすべき役割は大きいと考えている。皆さんはどう思われますか。

参考文献

- 1) 孔爽ら, 東ソー研究報告, **65**, 25-30 (2021).
- 2) K. Hojo *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **312**, 110743 (2021)
- 3) M. Koide *et al.*, *Electrochemical. Soc. Jpn.*, **83**(6), 459 (2015)
- 4) M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 3-48 (1999)
- 5) 椿範立, 浅野伸悟, ゼオライト, **36**(3), 64-74 (2019)
- 6) Y. Wu *et al.*, *Sci. Total. Environ.*, **806**, 151287 (2022)

*satokawa@st.seikei.ac.jp

さとかわ しげお