

# 特別講演1

## 原料転換触媒／機能性無機材料としての ゼオライトの応用・展開

(株)三菱化学科学技術研究センター 瀬戸山 亨

### ■ ゼオライトの昨今の開発動向

合成ゼオライトの構造はその合成法の進歩により年々数が増加し、2012年度においてはその数は元素数を超えるところまで到達している。これだけの構造の多様性がある一方、工業的に使用されているゼオライトは、FAU、USY、FER、MOR、MFI、BEA、CHA、MWW等の特定の構造群に限定されている。基本的に10員環構造、12員環構造が主体であり、一部8員環構造の有用性が再確認されている。

8員環での細孔径4 Å弱、10員環の細孔径5 Å強程度であるのに対し、単分子の多く(H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO等)は4 Å未満であるのに対し、殆どの有機分子は4 Åをかなり超える分子サイズであるため、この分子サイズを認識して多くの反応、あるいは分離に利用されている。ゼオライトの触媒機能は以下の3種類に大別できる。すなわち、

- ① 酸触媒：格子中のSi-O-M (Al, Ga等) で規定
- ② 酸化触媒：格子中のSi-O-M (Ti, Fe等) で規定
- ③ 担体機能：イオン交換等により担持される金属種の高分散化で対応

日本の化学産業においては、1990年ころまでに多くの化成品製造触媒は世界最先端の領域に到達した。中でも、気相ベックマン転位反応によるカプロラクタム合成、シクロヘキセンの水和反応等は、日本で独自に開発された秀逸なゼオライト触媒プロセスである。しかしながらゼオライト触媒に限らず、多くの最先端触媒プロセスにおいては、転化率、選択率が上限領域にまで到達した為、ナフサ由来のオレフィン、BTX原料を使用している限りは、技術的な差異化による競争力、経済的な価値が生まれにくい状況にある。

従来の石油化学においては、ナフサ、エタン等のクラッキングや流動接触分解という世界共通化したプロセス技術により低級オレフィン、BTXを生産している。この共通技術を適用するという限りにおいて、基本的にこれらの化石資源を安価に調達可能な国、企業が高い競争力を保有することになり、この点で日本の化学産業は大きなハンデを背負っている。

### ■ 21世紀の諸環境の変化

21世紀にはいり、地球温暖化の要因と考えられる化石資源の燃焼によるCO<sub>2</sub>排出が顕在化している。よりCO<sub>2</sub>排出の少ない化学品の製造技術が今後必要になっ

ていくことは言うまでもない。日本はナフサを出発原料とした石油化学コンビナートにおける生産体系を構築し今日に至っているが、汎用化学品の製造においてはもはや競争力を有していない。しかしながら中国をはじめとする発展途上国においては、まだ汎用品製造は大きな発展が期待できるし、その規模の大きさからCO<sub>2</sub>排出の少ないLCA優位な触媒プロセスがこれらの地域に適用されることは世界的にみて進むべき方向であろう。

### ■ 原料多用化用触媒としてのゼオライト

これに対応する手段として最も現実的で効果的な戦略は、まずは石油よりもCO<sub>2</sub>排出の少ない大量調達可能なメタン等の利用であろう。石油がH/C=2程度であるのに対し、メタンはH/C=4であり、必然的にH/Cが2よりもかなり小さい化学品を製造する場合においては過剰の水素がCO<sub>2</sub>を発生しないエネルギーまたは化学品構造の水素の補填を担うことができるので有利である。これに加え、ごく最近米国でシェールガス革命と呼ばれる非在来型の天然ガス田の開発が脚光を浴びており、メタン、エタン、プロパン等を原料にした新しい産業が今後発展していくことが確実視されている。こうした今日の状況下においては、革新的な原料転換用触媒プロセスがいくつも創造できる可能性があると考えている。

日本における1980年代のC1化学プロジェクトや、1990年代に触媒研究者が熱に浮かされたように研究したメタンの酸化的二量化等は、これらの原料転換に関わる技術であったことは言うまでもない。

近年の大型化学品製造プロセスにおいてはゼオライトが触媒として利用されているものが大半である。その理由は固体触媒であるにも関わらず、その活性中心を設計することがある程度可能であり、高い形状選択性が高温でも獲られやすく、必然的に生産性に優れたプロセスとなりやすいからである。

また長期的視点にたてば再生可能資源であるバイオマスからの化学品への転換においても、現状においては発酵法がとかく注目されがちであるが、日本の触媒学界、化学企業が長年にわたり醸成してきて非常に強い基盤技術となっている固体触媒、とりわけ固体酸であるゼオライトを利用する触媒プロセスの開発はあってしかるべきであろう。

三菱化学においては2000年頃から、原料転換触媒技術の重要性に着目し、幾つかの触媒プロセスの開発を進めてきた。メタン、エタン等のアルカン類は化学的に安定な物質であり、これらを活性化するには高温を必要とすることが多い。このため結果的にゼオライトが利用される触媒系が多用されることになったが、その3例について紹介する。(C4以上のオレフィンの選択的プロピレン合成、エチレン/エタノールからのプロピレン合成、アルカン類の脱水素)

また原料転換触媒技術として有望と考えている反応群、いくつかについてはその目標とする反応成績について私見を紹介する。これらの中にもゼオライト触媒の適用が可能なものが多く含まれていると考えており革新的触媒の種があると思う。

#### ■ 環境触媒としてのゼオライト

ゼオライトが石油化学用途以外で現在、触媒として最も大量に利用されているのは、自動車排ガス触媒であろう。特に選択的触媒還元(Selective Catalytic Reduction: SCR)において尿素分解により生成するアンモニアによるNO<sub>x</sub>還元が注目を集めている。NO<sub>x</sub>の環境規制は年々厳しくなり、歴史的にみるとMFI ⇒ BEA ⇒ CHA構造に担持されたFe触媒系、Cu触媒系に推移してきている。自動車エンジン直下の高温排ガスを直接SCRにかけるという過酷かつ長期安定性が要求されるため、通常の化学プロセスよりもより耐久性に優れた触媒が必要とされる技術的難易度の高い開発課題である。しかしながら、想定される使用量は世界全体でみれば数千トン/年に到達すると考えられ、ゼオライト製造メーカーにとって注目すべき大型事業として位置づけられているようである。

#### ■ 機能性無機材料としてのゼオライト

ゼオライトは酸触媒機能、担体機能を利用する以外にも応用可能性がある。ゼオライトの機能として④ ガスの吸着・脱離機能⑤ 分子篩としての分離機能等は、機能性無機材料としての応用が可能なものである。

実際、SAPO系の材料を利用した吸着ヒートポンプ(商品名: AQSOA 三菱樹脂より商品化)は、通常、有効活用が難しい100℃以下の廃熱を利用した冷暖房空調、デシカント(除湿)空調を可能にしたものであり、着実に市場が拡大しつつある。

また、ゼオライトの代表的機能である分子篩による分離機能は長い間、待望されたものであった。A型膜がPV(Per-vaporation)膜としてその応用が始まったが、耐酸性がないため適用範囲がかなり限定的であ

った。またA型膜ではその粒界の存在により分子篩機能以外の“目漏れ”が存在し、より高難度のガス分離には適用できない。これに対し、CHA構造を有するAl-silicateであるSSZ-13の膜化が報告されている。この膜は強い配向性を有しており、結晶方向がそろうことにより結果的にpin-hole-freeの膜が実現可能であり、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>等のガス分離においても高性能を発揮する。ゼオライト膜はpin-hole-freeであれば完全な分子レベルのサイズ認識による分子篩であり、耐熱性、耐酸性等、他の分離膜では到底適用できないような過酷な条件へも適用できる可能性が大きく、特にこの均一膜形成の反応機構の解明は重要であろう。

自動車触媒、吸着ヒートポンプ、ゼオライト膜、いずれもその目的は環境汚染物質の削減、エネルギーの効率利用という観点で、21世紀の人類社会が直面する大きな課題の解決への貢献が期待できるものであり、この切り口で、特徴的な性質を有するゼオライトの応用はまだまだ広い可能性があるだろう。

#### ■ 今後のゼオライト開発への期待、方向性

以上のように①～⑤の視点でゼオライトの応用可能性について述べてきたが、これ以外にも

##### ⑥ ゼオライトの多孔性(大きな空隙率)

の利用は大きな応用が期待できる。低屈折率膜、Low-K材料、カチオン(プロトンを含む)透過膜等は大きな応用が期待できる対象であるが、先のゼオライト膜の場合と同様に、均一な緻密薄膜の形成(好ましくは配向性も備えた)が、SDA-freeで達成できれば実用化の路も開けると考えている。

今後の、ゼオライト研究において、研究すべき対象として以下のものがある。

- I. 十分な酸強度を有する、(10員環+12員環)、(8員環+12員環)、(8員環+10員環)の3Dゼオライトの設計
- II. AlのSiteの特定とその位置制御
- III. 高結晶性ナノ粒子の合成とその担持技術
- IV. 配向性の制御された各種のゼオライト薄膜
- V. BEA、CHA等の高SARゼオライトのSDA Freeの合成法

これ以外にも課題はいろいろあるが、合成ゼオライトはきちんとした設計ができれば実にさまざまな応用の可能性のある素材である。「このゼオライトはSDAが高価なので実用的でない」という時々耳にするがそんなことはない。すばらしい機能があればそんなことは何とかできる。それもまたゼオライトの良いところだと思う。

<了>

瀬戸山 亨, E-mail: 1908182@cc.m-kagaku.co.jp  
せとやまとおる

## 特別講演2

### 福島原発事故高汚染水処理におけるゼオライトの役割

(東北大院・工) 三村 均\*

#### はじめに

福島第一原子力発電所事故では、炉心冷却のために数百トン/日の注水が続けられ、Csなどの放射性物質を高濃度( $\sim 10^6$  Bq/cm<sup>3</sup>)で含む汚染水が短期間で大量に発生し、保管場所の確保も困難な状態となっている。放射能高汚染水は、主に放射性Csを含む海水系汚染水であり、極めて大量で高放射能の汚染水の対策は過去に例がないことである。事故の収束に向けた道筋のステップ1において、放射性Csを除染する水処理設備が設置され、冷却水として再利用する循環注水冷却システムが昨年6月に開始された<sup>1,2)</sup>。これにより原子炉の安定的な冷却が可能となり、昨年12月に原子炉の冷温停止状態(ステップ2)が達成されている。本システムでは、Cs吸着剤としてゼオライト、CST(結晶性シリコチタネート)、不溶性フェロシアン化物が使用されている。今後長期間にわたりシステムの運転を継続する必要がある、高機能性吸着剤の開発、除染の効率化、高度化が緊急の課題とされている。本講演では、汚染水処理に関わるゼオライトの役割について、Csの選択的吸着特性評価、Cs安定固化法の研究開発を紹介する。

#### 循環注水冷却システム

システムは大別して3つのプロセス(油分離装置、放射性核種除去装置、淡水化装置)から成り立っている<sup>2)</sup>(図1)。放射性核種除去装置としては、昨年6月17日に処理能力1,200トン/日の米国KURION社のセシウム吸着装置および仏国AREVA社の除染装置の直列運転が開始され、Cs-137濃度は除染前の $10^5 \sim 10^6$ 分の1に低下した。KURION吸着装置は、Cs<sup>+</sup>イオン交換能力の高いゼオライトであるハーシェライト(Herschelite)を充填した吸着塔(4系列)で、99%以上の放射性Csを除去する。AREVA除染装置は凝集沈殿法であり、Ni系不溶性フェロシアン化物の微粉末にCs<sup>+</sup>イオンを吸着させ、有機ポリマーで砂粒に結合させて急速沈降させる。砂を再利用するので、Csを高濃度で含む廃スラッジ(沈殿)が二次廃棄物として発生し、その処理は大きな課題である。東芝/Shaw社の第二セシウム吸着装置SARRYIは2系統の吸着塔を有し、システムが簡便であり、稼働率も高く、現在では主装置となっている。チャバサイト(Chabazite)でCsを粗取りした後、CSTにより高除染が達成されている。淡水化工程では、Csが除去された汚染水は、まず逆浸透RO膜で淡水と濃縮塩水に分けられ、濃縮塩水はさらに蒸発濃縮されて淡水と濃縮廃液(二次廃棄物)に分離される。

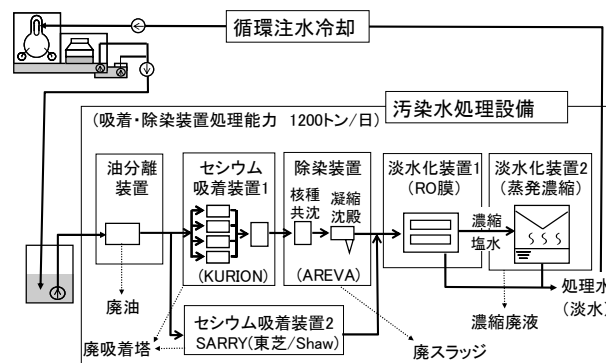


図1 循環注水冷却システム<sup>2)</sup>

汚染水処理実績としては、放射性核種除去装置による累積処理量は195,860 m<sup>3</sup>に達しており、2012年1月3日時点の1~3号機への処理水(淡水)注水量は588 m<sup>3</sup>/日であり、水処理設備の6.5ヶ月間の処理実績約1,000 m<sup>3</sup>/日には余裕がある。二次廃棄物の発生量が増加しており、Cs吸着塔の一時保管施設、濃縮廃液タンク設置がサイト内で急ピッチで進められている。

#### Cs高除染用吸着剤と吸着特性

多くの無機イオン交換体のCsのイオン交換吸着特性が調べられ、イオン交換吸着の選択性を示す指標(イオン交換自由エネルギー変化、 $\Delta G^\circ$ )が報告されており、この値がCsを吸着する能力を比較する上で大きな目安となる<sup>1)</sup>。Csに高選択性を示す無機イオン交換体のイオン交換自由エネルギー変化( $\Delta G^\circ$ 値)は、負で大きいほどCsに選択性が高く、序列としては不溶性フェロシアン化物>ヘテロポリ酸塩>ゼオライト群である。高濃度(5 M)のNa塩溶液および高濃度(3 M)の硝酸溶液からのCsの分配係数値( $K_d$ (cm<sup>3</sup>/g)、Csの固相と液相での濃度比)を測定すると、不溶性フェロシアン化物(KNiFC、KCoFC)やヘテロポリ酸塩(AMP、AWP)が、 $10^3$  cm<sup>3</sup>/g以上の高い $K_d$ 値(吸着率として90%以上)を示す。

一方、ゼオライト(モルデナイト、チャバサイト、クリノプチロライト等)自体は、Na塩溶液(海水系)からでもCsに比較的高い吸着性を有している。天然にも豊富に産出することから、大量の高汚染水の除染用吸着剤として、充填カラムによる連続処理に利用できる。高汚染水処理システムにゼオライトを適用する場合には、カラム処理操作が基本である。事故直後から、原子力学会有志チームにより、粒状ゼオライトを中心とした実海水から

図2は、各種Cs吸着剤のCsの分配係数と吸着速度定数(相対値)との関係を示す。Csの $K_d$ 値は前述の通り、高選択性の不溶性フェロシアン化物およびCST<sup>3)</sup>、ゼオライト群に大別される。ゼオライト群は、分配係数値が $10^2 \sim 10^3$ の範囲であるが、吸着速度には大きな差があり、愛子産モルデナイトに見られるように、粒径の差は吸着速度に大きく影響する。吸着速度には、ゼオライトの純度、表面形態、マクロ孔などの物理化学的特性にも依存していると考えられる。ゼオライトの選択および利用に関しては、これらの吸着特性以外に、キャラクターゼーションを厳密に評価し、固化処理まで含めた総合的な評価で判断することが重要である。

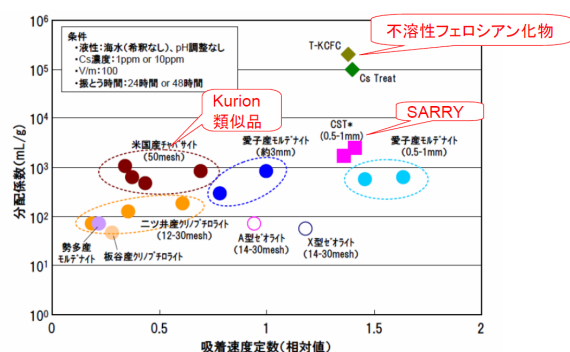


図2 各種Cs吸着剤のCsの分配係数と吸着速度定数(相対値)との関係

わが国では、東北大学および原子力機構で、無機イオン交換体を用いた発熱元素分離・固化の技術開発がなされている<sup>1)</sup>。人造鉱物固化の一例として、各種ゼオライトにCsとSrを吸着後、高温で焼成して発現したCsとSr固定相のキャラクタリゼーション（化学的安定性、機械的強度、相変化、Cs揮発性、Cs浸出性）が詳細に研究されている。天然産モルデナイト、クリノプチロライトは

不溶性フェロシアン化物はゼオライトのCsトラップ機能および自己焼結機能を利用して安定に固化できることが東北大から報告されている。現在、濃縮廃液中のSrの選択的除染用吸着剤の開発が課題となっている。ゼオライトの中で、A型、X型ゼオライトはSrに選択性を有することが知られており、これらゼオライト担体に不溶性フェロシアン化物を担持すれば、CsとSr両核種の除染用吸着剤として利用できる<sup>4)</sup>。Ni系不溶性フェロシアン化物担持A型ゼオライトには、海水からCsをほぼ100%、Srを60%以上吸着可能である。Cs飽和複合吸着剤の1,000℃焼成によりCsを100%固定することができる。今後、機械的強度の高い小粒径のA型ゼオライトを用いた複合体の開発により、Sr吸着速度の向上が期待できる。

現在、福島第一原子力発電所では、ゼオライトを主体とした循環冷却システムにより原子炉の冷温停止状態が達成されている。高汚染水からの連続的な Cs 吸着システムの構築には、より高精度な吸着データの蓄積、吸着剤の化学的および機械的安定性を向上させるための工夫、効率的で安全性の高い処理・処分法の検討が重要である。これらの課題を克服することにより、わが国の優れた吸着剤（ゼオライト）を有効に利用したコンパクトで効率的な独自の高汚染水処理システムを、産官学の協力体制のもとで早急に実現する必要がある。

1. 三村 均、佐藤修彰、桐島 陽：原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割 (1) ゼオライトによる放射性核種の選択的分離・固化、日本イオン交換学会誌 特集記事、22(3) 1-13(2011)。
2. 山岸 功、三村 均、出光一哉：福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題、日本原子力学会誌 特集記事、54(3) 166-170(2012)。
3. 三村 均、山岸 功：原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割(2) セシウム高除染用吸着剤の物性および吸着特性、日本イオン交換学会誌 特集記事、23(1) 1-15(2012)。
4. 三村 均、山岸 功：原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割 (3) 高除染用複合吸着剤の開発および選択的吸着特性、日本イオン交換学会誌 特集記事、23(2) 1-14(2012)。

\* 三村 均(hitoshi.mimura@qse.tohoku.ac.jp)  
みむら ひとし