



触媒の可能性を探る～ゼオライトの未来～

—— 小野研究室～応用化学コース ——



小野 嘉夫 教授

触媒として用いられる物質には様々なものがあり、これらが反応の進みやすさと密接な関係を持つことはご存じのとおりである。そのため、触媒は化学工業の発展に大きく貢献している。中でもゼオライトという物質は、非常に幅広い機能を持つ触媒として知られている。

小野研究室では触媒に関する様々な研究を行っており、ゼオライトの触媒作用に関する研究もその一つである。化学工業のさらなる発展に向けて大きな期待を背負うゼオライトの可能性を追ってみた。



ゼオライトってどんな物質？

ゼオライトとはギリシャ語で沸騰石の意味であり、粘土の1種である。天然には約30種あり、人工のものでは約100種類が合成されている。人工のものは好きなように組成や結晶構造を変えることができ、工業的に利用する際に非常に都合が良いことなどから、触媒としては人工のものが多く用いられる。

ゼオライトの特徴としては、次の二つがよく知られている。一つは、ゼオライトには小さな分子のみが吸着して、大きな分子は吸着しないこと。この性質は分子ふるい作用と呼ばれている。もう一つは、ゼオライトは固体であるにもかかわらず酸性を示す固体酸であり、反応の際に酸触媒として機能できること。この二つの特徴が、ゼオライトの触媒としての画期的な機能を導き出す要因になっていることがわかってきた。これらの特徴が生じる原因は、ゼオライトの結晶構造を明らかにすることで説明できる。

まず、分子ふるい作用が生じる原因について調べてみよう。ゼオライトは図1のような四面体からなっている。各四面体の中心にはケイ素(Si)及びアルミニウム(Al)、頂点には酸素(O)がある。

四面体はOを共有することによって、三次元の網目状に結合するのだ。この結合の仕方によって、直径3～10Å程度の孔が無数に生成する(図2)。この孔の直径に応じて、孔の中に入れる分子の大きさが限定される。その結果、孔より直径の小さい分子のみをふるいにかけるようにして選択し吸着する分子ふるい作用が発現するのである。さらに都合が良いことに、多数の孔が存在することで、単位質量当たりの表面積(比表面積)が非常に大きくなっている(500～1000m²/g)。比表面積が大きいということは、それだけ多くの分子を吸着でき

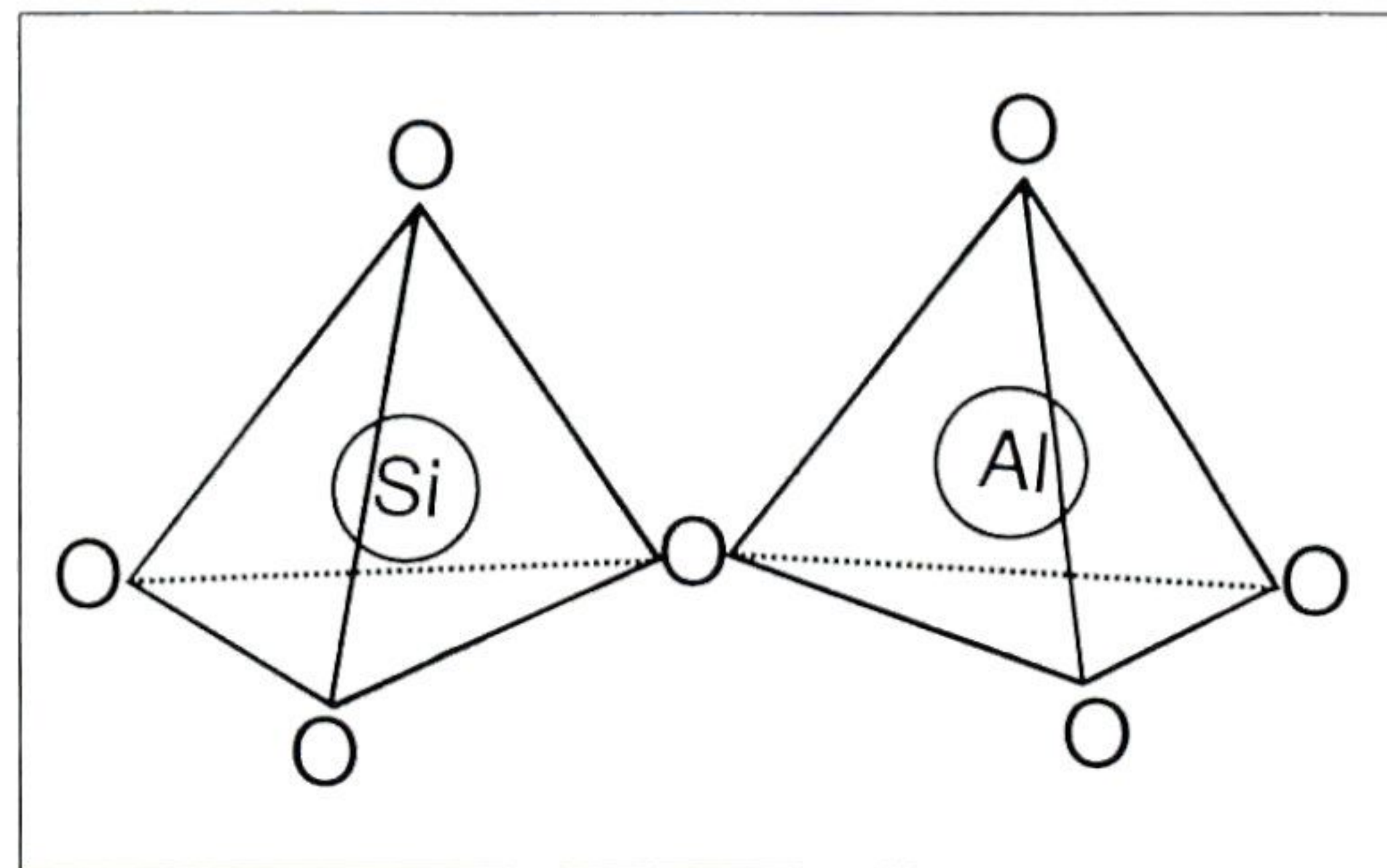


図1 ゼオライトの結晶構造

ることを意味する。このことから、ゼオライトが分子を選択して吸着する触媒として非常に便利なものであることがわかるだろう。

次に、ゼオライトが固体酸として機能できることについて説明しよう。「固体酸」と言われてもどんなものなのか、具体的なイメージを浮かべるのは難しいかもしれない。一般に、酸というと塩酸や硫酸のような液体のものを思い浮かべる人が多いだろう。塩基についても同様である。しかし、液体だけでなく固体にも酸・塩基があって、これらは水などに溶けなくても酸性・塩基性を示すのである。

なぜ固体なのに酸性を示すのかと疑問に思った人も多いだろう。前に述べたように、ゼオライトはSi、Al、Oで構成される四面体が結合してできている分子である。ここで、各原子が結合する際の電荷のつり合いについて考えてみる。Siは+4価、Alは+3価、Oは-2価である。すると、SiとOのみで四面体を構成すれば電荷はちょうどつり合うことになり、電氣的に中性になる。ところが四面体の中心原子がAlになると、頂点の4つのOと結合することで-1価の余分な電荷が生じてしまうことになる。その結果、分子の電氣的中

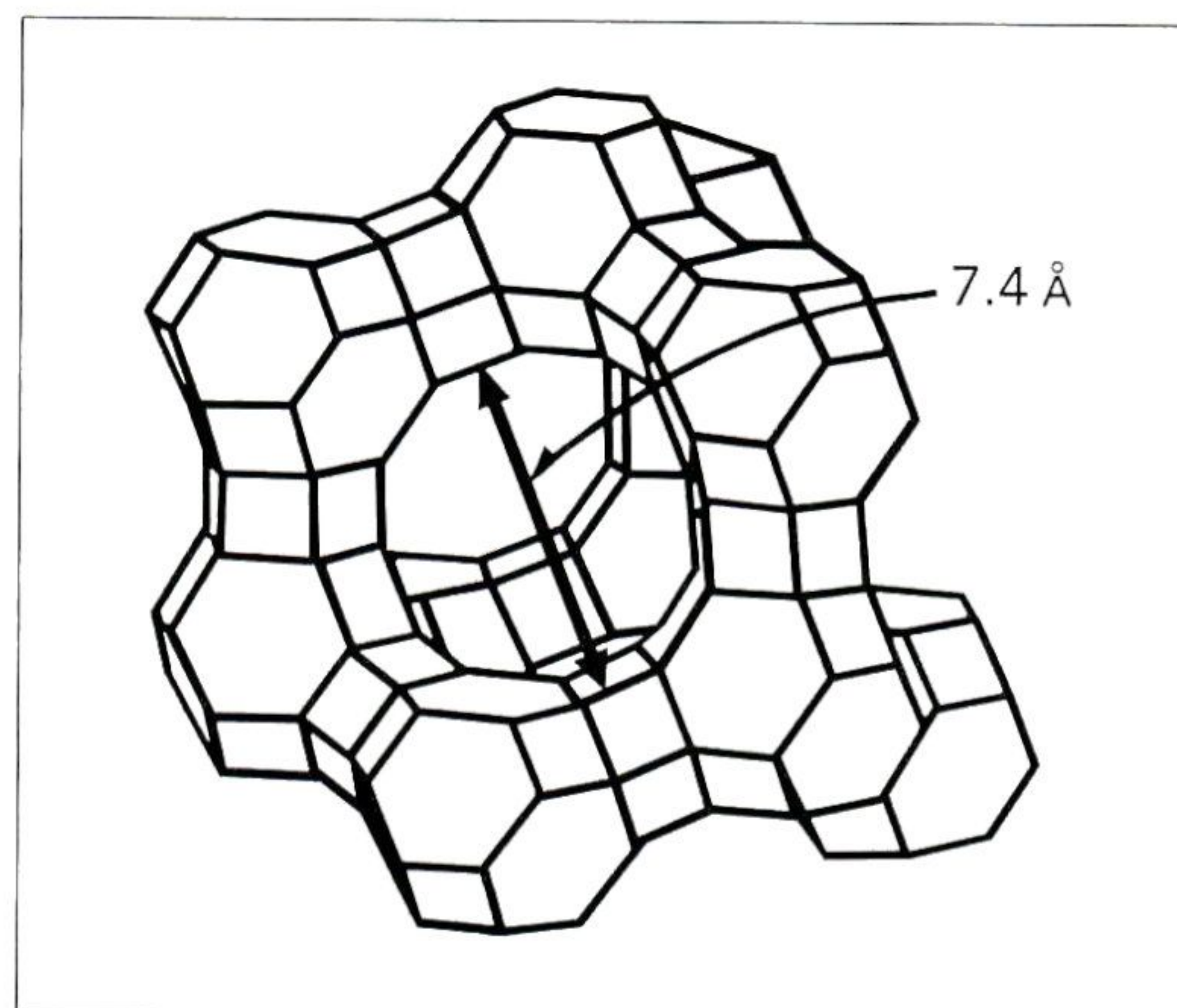
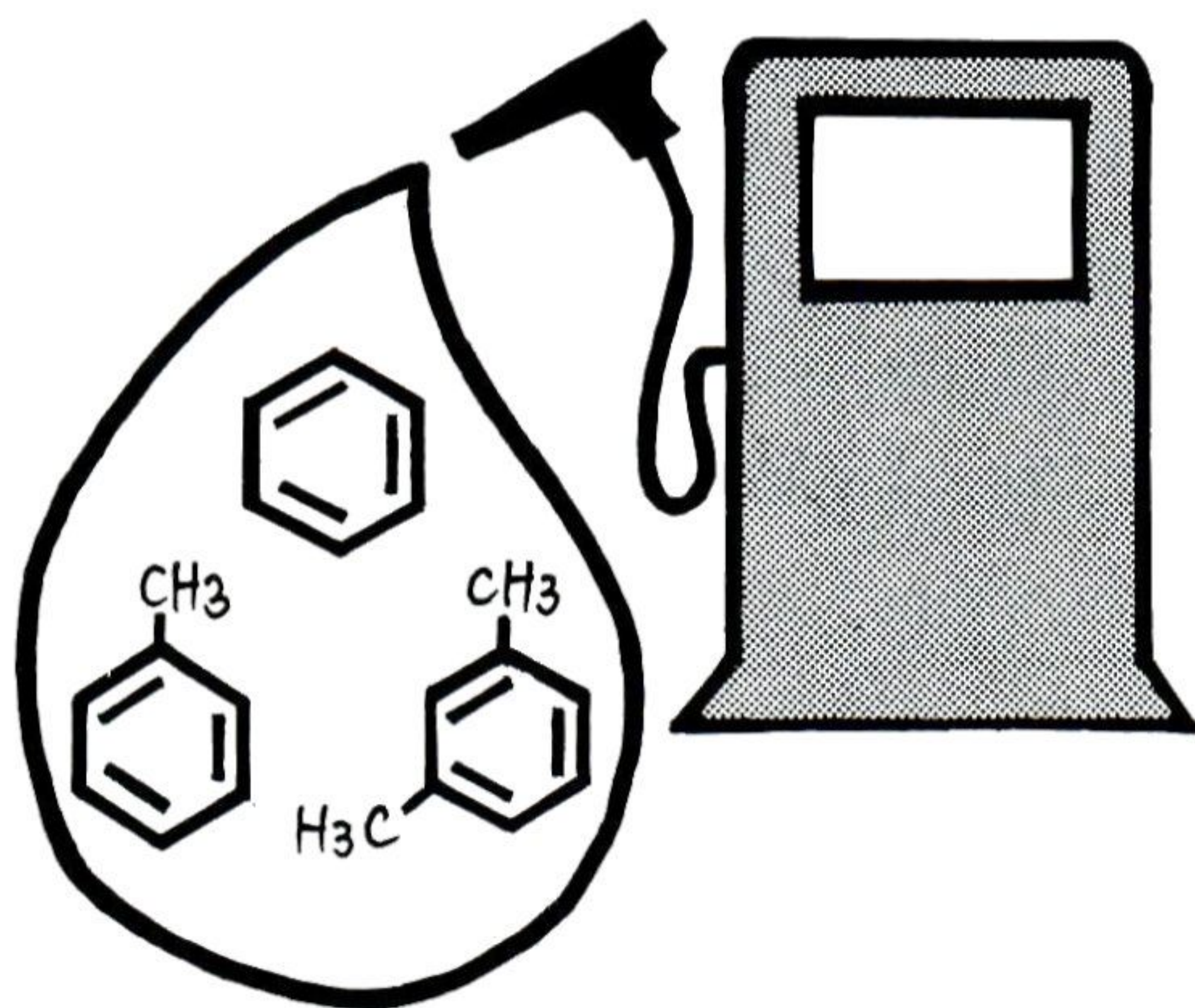


図2 ゼオライトの骨格構造（Y型）

性を保つためにナトリウムイオン(Na^+)、カリウムイオン(K^+)、水素イオン(H^+)などの陽イオンを取り込むことになるのだ。このとき取り込む陽イオンが H^+ であれば、ゼオライトは触媒としてはたらく際に H^+ を放出できる。つまり、ゼオライトは固体酸として機能できるのだ。

また、液体の酸・塩基に強さがあるのと同様に、固体酸・塩基にも強さがある。同じ反応物を用いた反応においても、触媒である固体酸の強さが異なると、得られる生成物も異なってくる。例えば酸が強い場合、アルカンの炭素鎖を切断するなどの激しい反応を起こすことができる。これに対して酸が弱い場合、炭素鎖はそのまま、それに結合する置換基のみを変えるような穏やかな反応を起こすことができる。このように、触媒としての酸の強さの制御は非常に重要である。

ゼオライトの酸の強さは、取り込む陽イオンの種類及びその割合、また結晶を形成しているSiとAlの混合割合などによって影響を受けることがわかっている。さらに、鉄やホウ素などを結晶構造に組み入れる方法によっても酸の強さを制御することができる。



化学工業に貢献するゼオライト

ゼオライトは、分子ふるいとしての機能と固体酸としての機能を合わせ持った触媒である。この二つの機能を合わせ持つことで、どのような作用が生みだされるのだろうか。

酸を触媒として加えることで、進みやすくなる

反応について考える。そのような反応は、固体酸であるゼオライトを触媒に用いることによって促進される。さらにここで、分子ふるいとしての機能に注目してみよう。まず、ゼオライトを用いると、孔より小さい分子のみを取り込んで（反応物

の識別) 反応させることができる。これを示したものが図3①である。また反応による生成物が1種類に限られない場合、ゼオライトを用いて反応を行うと、孔より小さな分子のみが生成する(生成物の選択)。これを示したものが図3②である。これらの作用を合わせてゼオライトの形状選択性と呼ぶ。この形状選択性が、ゼオライトを画期的な機能を持つ触媒として注目させるに至った決定的な要因なのである。

ゼオライトはこれまでに、この形状選択性を利用して主に石油化学における触媒として用いられてきた。ゼオライトが石油化学の今日の発展を支えてきたとも言える。それでは、形状選択性はどのように石油化学に貢献しているのだろうか。

化学工業で使用される芳香族化合物(ベンゼン環を含む有機化合物)の主原料はベンゼン、トルエン、キシレンである。これらはナフサ(粗製ガソリン)のクラッキングによって製造される。クラッキングとは分解のことである。このナフサのクラッキングには、Y型ゼオライトが使用されているのだ。Y型ゼオライトが使用される前には、クラッキングにはシリカアルミナが用いられていた。しかしY型ゼオライトを使用すると、シリカアルミナと比較して1000倍ほど反応が進みやすくなり、プロセスの大幅な効率化を実現できることが判明した。その結果、世界中のクラッキング装置がY型ゼオライトを触媒とするものにとって変わったのである。

しかしその際に問題になったことがある。それはキシレンがo- (オルト)・m- (メタ)・p- (パラ)の各異性体が混合した状態で生成してしまうことである(図3②)。というのは、Y型ゼオライトの孔がキシレンの大きさを上回るからである。この場合にはm-キシレンが存在比50%と最も多く生成するが、工業的には最も使い道がない。そ

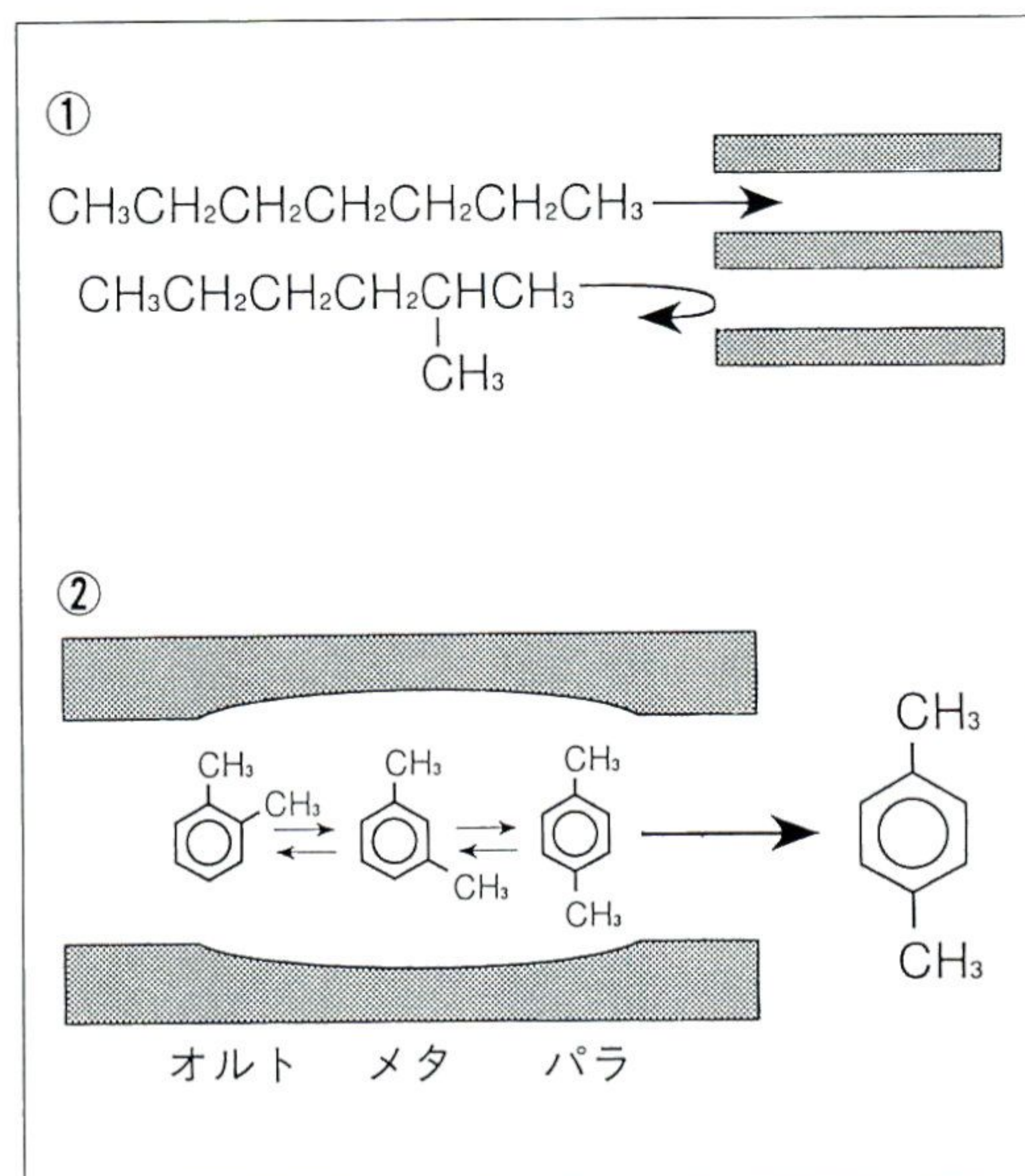


図3 ゼオライトの形状選択性

れに対し、ポリエステル原料であるテレフタル酸を合成するために必要なp-キシレンは存在比が低い。これらの各異性体を分離する方法としては蒸留が考えられるが、キシレンのように各異性体の沸点にあまり差がない物質には有効ではない。そこでゼオライトの形状選択性を利用し、クラッキングで得られた混合物をさらに変換してp-キシレンを選択的に得られないかと考えられた。これを実現するために、クラッキングで用いられているゼオライトとは構造の異なる、新たなゼオライトが合成された。このZSM-5型と呼ばれるゼオライトは、現在多くの工場やプラントで用いられている。

この他にも現在、形状選択性を利用したプロセスとして工業化されているものがあり、今後も新しいプロセスの発見及びその実用化が期待されている。



ゼオライトの未来に向けて

最後に小野先生に、ゼオライトに関する研究の最近の発展及び将来的な展望についてお話をうかがった。

先ほどあったように、ゼオライトは今まで主に石油化学に用いられてきた。小野先生は、これからはもっと複雑な構造をもった有機化合物、特に

官能基の多いものを合成する際にも使用できるようなゼオライトを作っていきたいと言う。さらに、今まで液体を触媒として用いていた様々な反応を、できるだけ固体の触媒を用いた反応に置き換えたいと思っているそうだ。

ここで、固体酸・塩基の利点について聞いてみ

た。現在酸・塩基触媒として使用されているのは硫酸やフッ化水素など、液体のものがほとんどである。これらは利用価値の高い触媒であるのだが、反応性が激しく危険であったり、反応後に触媒と生成物との分離が必要であったりと扱いにくい面がある。それに対し、固体酸・塩基を触媒として使えばその心配はなくなる。特に、反応の後処理を少しでも減らすという点で、工業的に大きな意味があるのだ。

さらには、固体触媒を使うことは省エネルギー、そして環境問題への貢献にもつながると小野先生は言う。先生は例として、6-ナイロンを作る際のプロセスを説明してくれた(図4)。このプロセスを硫酸を触媒として行くと、1tの6-ナイロンを作るのに5tの硫酸アンモニウムが生成してしまう。これは本来得たかった物質ではないため、取り出して廃棄しなければならない。しかし、固体の酸触媒を使えば硫酸や硫酸アンモニウムが出なくて済み、後処理に困ることがない。この工夫が省エネルギーにもつながり、そして環境問題への貢献にもつながるのだ。このように、できるだけ多くの有機化学の反応を、固体触媒を使った反応に置き換えてやっていきたい。また、今までそれができなかった反応を、うまくいくようにしたい。それが課題だとのことである。

ゼオライトには今回取り上げた他にも様々な機能があり、現在注目されている。ここでは述べなかったがNOxの分解もその一つであり、今盛んに

研究がなされている。しかしその一方でまだまだわからないことが多いのも事実である。例えば、ゼオライトの組成、構造を少し変えただけで、触媒としての活性や選択性が大きく変わってしまうことがある。その理由はまだわかっておらず、研究段階にあるということだ。

幅広い可能性を持つゼオライト。将来の化学工業の発展を担っていくことは間違いないだろう。

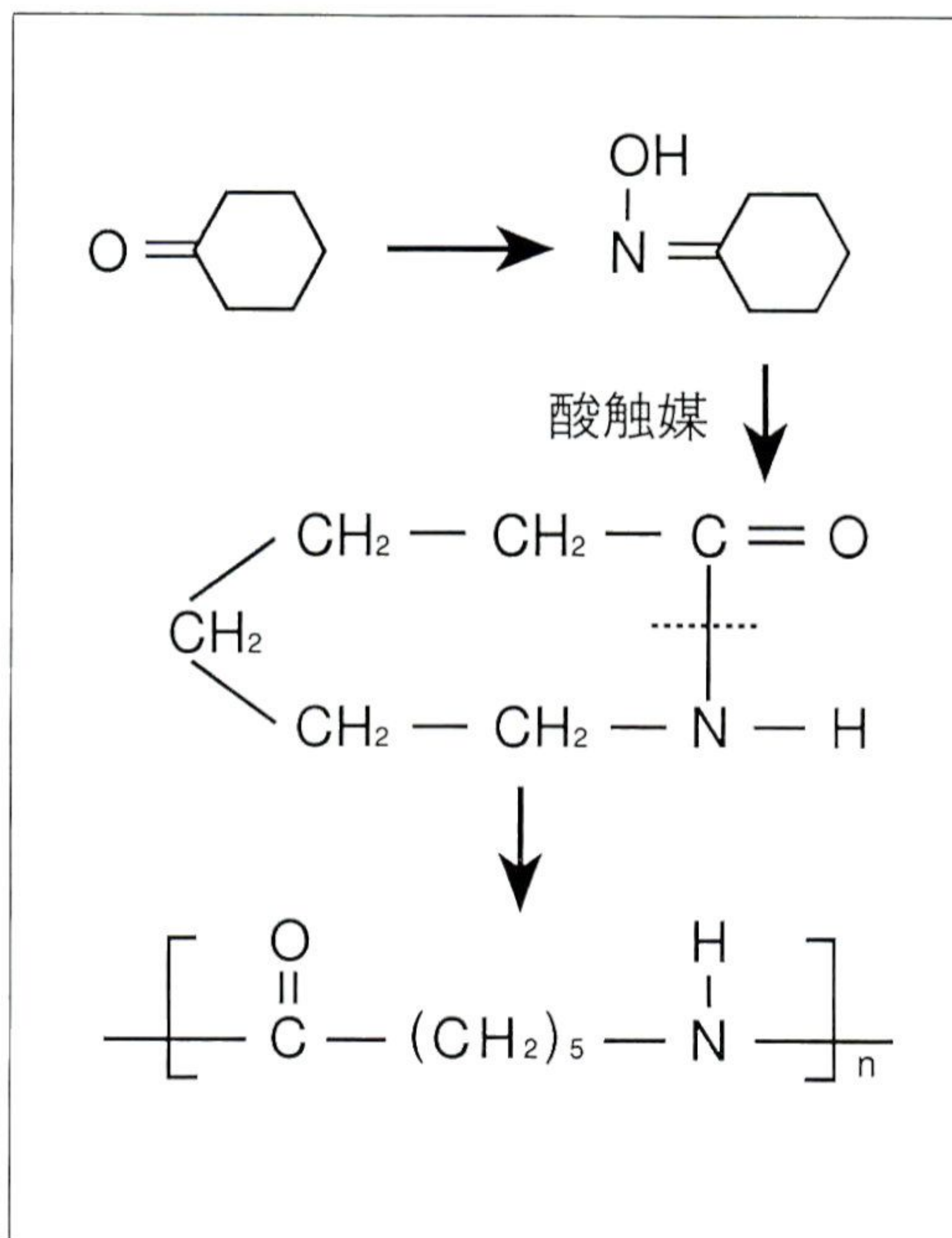


図4 6-ナイロンの合成プロセス

紙面の都合上載せられませんでした。小野先生には他にも様々なお話をいただきました。ここで、身近にゼオライトが利用されている例として先生が挙げてくださったものを紹介します。

ゼオライトという名前を洗剤の箱の印刷で見かけた人もいないのでしょうか。また、過去に琵琶湖の水質汚染などが問題になり、洗剤の無リン化が推しすすめられたことはご存じのことでしょう。リンは当時、優れた洗剤用ビルダー(洗剤の洗浄力を向上させるための補助剤)として利用されており、このリンに代わるビルダーを探す必要がありました。ビルダーには、洗浄力を補助する機能だけでなく他にもいろいろな機能が必要とされます。例えば、汚れ成分が布に再付着する

のを防いだり、汚水と一緒に流れて残留しないことなどです。驚くことに、ゼオライトはこれらの全ての条件を満たしていたのです。しかも、洗濯後環境に排出されても分解されるため、リンのように環境に悪影響を及ぼさずに済むのです。こうしてゼオライトは、リンに勝るとも劣らないビルダーとしての価値を見出されたのです。ゼオライトが触媒としてだけでなく、環境問題の改善にも役立つ身近な物質として期待されているというお話は私にとって非常に興味深いものでした。

忙しい中、快く取材に応じてくださり、知識の乏しい私たちに根気よく説明して下さった小野先生に、心から感謝いたします。

(橋本 真理子)