

PRESS RELEASE (2024/08/26)

マイクロ波を用いて脂肪酸エステルを効率的に低級オレフィンに変換

～マイクロ波による脱炭素化触媒プロセスの構築に貢献～

ポイント

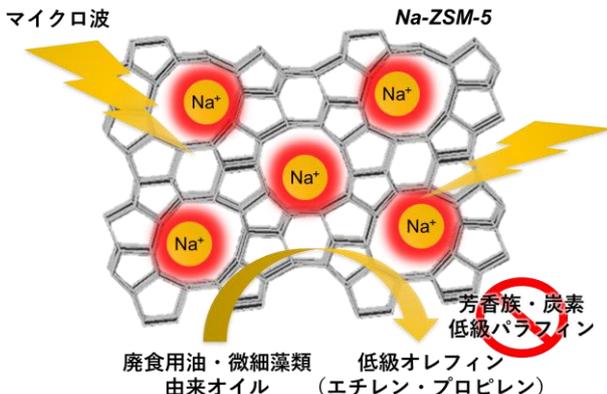
- ① 廃食用油や微細藻類由来のオイルの有効利用が望まれる
- ② マイクロ波(※1)を用いて脂肪酸エステルを効率的に低級オレフィンに変換する触媒反応を開発
- ③ ナフサに代わる、バイオマス由来の低級オレフィン製造に期待

概要

原油からナフサを経由して製造されるエチレンやプロピレンなどの低級オレフィン、プラスチックをはじめとする様々な製品の原料として重要な基幹化合物です。一方、脱炭素化社会の実現に向けて、廃食用油や微細藻類由来のオイルなどの再生可能なバイオマス資源から低級オレフィンを製造する新しい触媒反応の開発が求められています。

九州大学大学院生物資源環境科学府食品製造工学研究室 修士課程 2 年の大田駿介氏、九州大学大学院農学研究院の椿俊太郎准教授、井倉則之教授、九州大学大学院総合理工学研究院の永長久寛教授、株式会社レゾナックの手塚記庸氏、佐藤孝志氏、高エネルギー加速器研究機構の君島堅一特別准教授、木村正雄教授および東北大学大学院工学研究科の福島潤助教の研究グループは、電子レンジにも用いられるマイクロ波加熱を用いて脂肪酸エステルを効率的に低級オレフィンに変換する触媒反応を開発しました。ゼオライト(※2)触媒はもともとマイクロ波で加熱されにくい材料ですが、ZSM-5 と呼ばれるゼオライト触媒にナトリウムイオンを導入することで、マイクロ波による加熱されやすさを向上しました。さらに、Na 型 ZSM-5 は、炭素析出や芳香族化などの副反応を抑制し、低級オレフィンが高選択的に得られることを発見しました。放射光(※3)施設 高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーにてマイクロ波照射中のゼオライト触媒の構造を「その場」で X 線回折(※4)測定することにより、ゼオライト上に局所的な高温の反応場が形成され、反応が促進することを突き止めました。

本研究成果は Elsevier の「Chemical Engineering Journal」誌に 2024 年 8 月 10 日 (土) (日本時間) にオンライン掲載されました。



研究者からひとこと：

家庭用の電子レンジにも用いられるマイクロ波加熱は、物質を効率的かつ高速に加熱できます。さらに、普及が進む太陽光や風力など再生可能エネルギーに由来する電気エネルギーを効率的に用いた化学プロセスの「産業電化」によって、脱炭素化に貢献することが期待されています。

マイクロ波によるナトリウム型ゼオライト触媒を用いた高選択的なエチレンおよびプロピレンの製造の概念図

【研究の背景と経緯】

近年、脱炭素化社会の実現に向けて、化石資源からバイオマスや二酸化炭素などの再生可能資源への転換が求められています。廃食用油や微細藻類由来のオイルは、化石資源に代わる炭化水素系の基礎化学品や航空機燃料(Sustainable Aviation Fuel)の原料として有望です。エチレンやプロピレンは、プラスチックをはじめ様々な製品の原料として重要ですが、基幹化合物の主な生産方法は原油由来のナフサに依存してきました。そこで、バイオマス資源から低級オレフィンを生産する新しい触媒反応の開発が求められています。近年では、バイオエタノールを原料として、エチレンやプロピレンを生産する技術の開発も進められています。

一方、従来の多くの触媒反応プロセスでは、高温の炉が用いられますが、加熱効率や触媒反応効率の向上が求められます。家庭用の電子レンジに用いられるマイクロ波は、物質と直接相互作用し、対象物だけにエネルギーを選択的に投入することができるため、従来の伝熱によるエネルギー導入に比べ省エネルギーな加熱が可能です。特に、固体触媒を用いた固定床流通系の反応において、マイクロ波は気相や液相の雰囲気透過して、マイクロ波吸収性を有する固体触媒のみを選択的に加熱することができます。さらに、マイクロ波は触媒上の活性点近傍の微視的な領域に局所的な高温の反応場を形成し、これによって触媒反応が加速されます。

廃食用油や微細藻類由来のオイルを触媒変換するためには、400°C~600°Cといった高温が必要となるため、触媒の酸点において激しいコーキングが生じるなどの課題があります。こうした、高温の反応条件を緩和し、低エネルギーで達成する方法として、マイクロ波加熱が期待されます。マイクロ波を用いた触媒反応では、触媒活性の向上と、触媒のマイクロ波吸収特性の向上を両立する必要があります。多くの触媒プロセスに用いられるゼオライトは、マイクロ波吸収性が低いため、マイクロ波加熱が困難です。近年、ゼオライトのカチオンをアルカリ金属イオンに交換することで、容易にマイクロ波加熱されること、さらにマイクロ波がゼオライト中のカチオンを選択的に加熱できることが見出されつつあります。このような、マイクロ波加熱特性に優れたゼオライトを用い、その触媒活性点をマイクロ波で選択的に加熱することで、効率的に廃食用油や微細藻類由来のオイルの触媒変換を促進することが可能になると期待されます。

【研究の内容と成果】

電子レンジにも用いられるマイクロ波加熱を用いて脂肪酸エステルを効率的に低級オレフィンに変換する触媒反応を開発しました。

ゼオライト触媒はもともとマイクロ波で加熱されにくい材料ですが、ZSM-5と呼ばれるゼオライト触媒にナトリウムイオンを導入することで、マイクロ波加熱されやすさを向上しました。特に、Na-ZSM-5はほかのゼオライトと比較しても効果的に加熱されました(図1A)。本触媒を用いて、廃食用油や微細藻類由来のオイルのモデル化合物として、オレイン酸メチルの低級オレフィンへの触媒反応を行ったところ、Naを導入していないH-ZSM-5触媒や、Y型ゼオライトと比較して高いエチレンおよびプロピレン収率を示しました(図1B)。さらに、電気炉を用いた従来加熱と比較しても、マイクロ波では2倍近い収率が得られました。さらに、低級オレフィンの選択性は電気炉では50%でしたが、マイクロ波を用いた場合、80%まで高めることができました(図1C)。さらに、反応後の触媒には炭素析出が見られませんでした。アンモニア昇温脱離法により、ZSM-5のH⁺(水素イオン)をNa⁺(ナトリウムイオン)に置換することで、ゼオライトの強酸点が弱められ、炭素析出や、芳香族化によって形成されるベンゼン・トルエン・キシレン(BTX)、水素化によって形成するエタンやプロパンなどの副生成物の形成が抑制されることがわかりました。

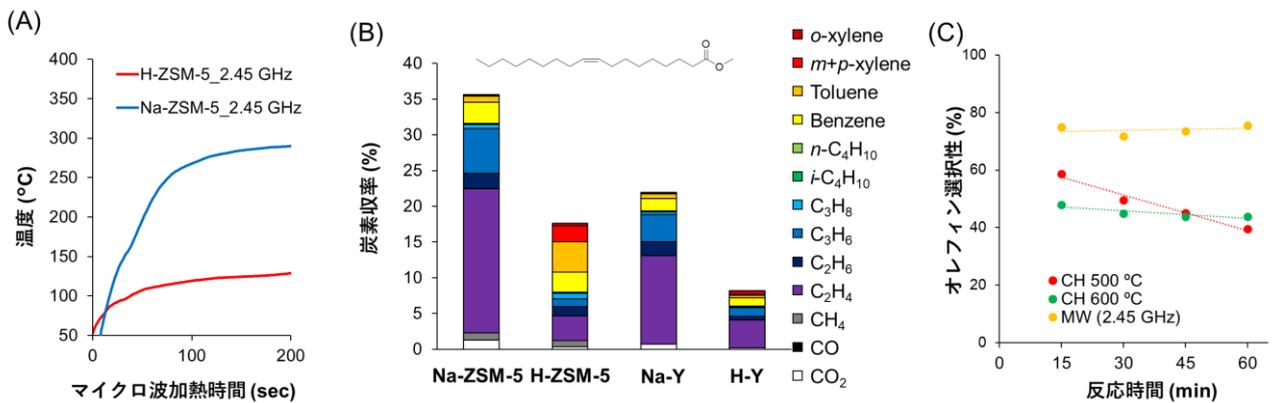


図1 (A) Na型のZSM-5はH型よりも効率的にマイクロ波加熱される。(B) Na-ZSM-5は高い炭素収率を与える。(C) マイクロ波は電気炉加熱よりも高いオレフィン選択性を与える。

さらに、マイクロ波による触媒反応加速機構を明らかにするため、放射光施設 高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (PF-AR NW10A) にてマイクロ波照射中のゼオライト触媒の構造を「その場」でX線回折測定 (XRD) を行いました。図2に、伝熱による通常加熱でのZSM-5のXRDパターンを示します。通常加熱下では加熱に伴いピーク強度が低下しました。これは昇温に伴いゼオライトの構成原子間の格子振動が激しくなったためと考えられました。さらに、回折ピークが高角側にシフトしました。ZSM-5は負の熱膨張係数を示す材料であり、回折ピークの高角側へのシフトは格子面間隔がわずかに収縮したことを示しました。このように、ピークシフトやピーク強度を元にゼオライトの局所的な温度を推測することができると考えました。図2にマイクロ波加熱下のZSM-5のXRDパターンを示します。MW加熱下では450°C~500°Cにおいて徐々に高角側にシフトし、さらに、500°C~613°Cにかけて大きく高角側にシフトするとともに回折ピークの強度が低下しました。760°Cまで昇温した場合、ゼオライトに由来する回折ピークが消失し、ゼオライト構造が崩壊することがわかりました。500°C前後におけるピークの強度変化および回折ピークの角度から、ZSM-5の局所に生じている温度は、通常加熱の1000°C以上に相当すると予想されました。一方、サーモグラフィーで測定されるゼオライトのバルク温度が500°C程度であっても、格子レベルではほぼ1000°C近い温度に到達していることを明らかにしました。これより、マイクロ波によってNa-ZSM-5の局所的な高温反応場が形成され、低級オレフィンの生成が促進することを突き止めました。

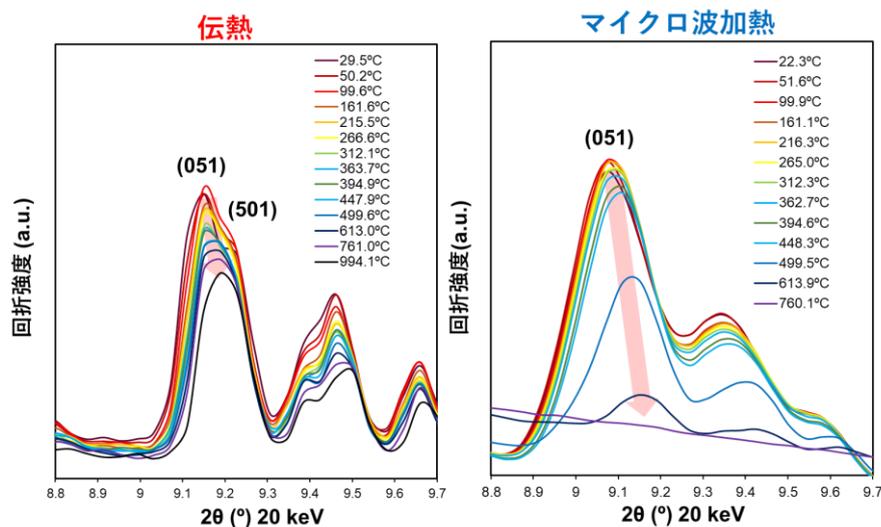


図2 外部加熱およびマイクロ波加熱によるNa-ZSM-5のin situ X線回折パターンの変化の温度依存性。外部加熱による伝熱では徐々に回折強度が減少するとともに、ピークが高角側にシフトする。一方、マイクロ波では、450-500°C付近から急激に強度が減衰し、より大きなピークシフトを示す。

【今後の展開】

マイクロ波は家庭用電子レンジのみならず、ゴムの加硫、乾燥、殺菌、食品加工など加熱を要する様々な産業プロセスに利用されてきました。近年、化学プロセスへの応用も進みつつあります。また、マイクロ波は、再生可能エネルギーに由来する電気エネルギーを効率的に用いることができます。そのため、マイクロ波化学プロセスは、電気化学反応などと並び、触媒反応プロセスの「産業電化」によって、脱炭素化への貢献が期待されています。

また、本研究で開発してマイクロ波触媒反応は、従来のナフサの改質に代わり、再生可能な生物資源から低級オレフィンを生成する新しい方法を切り拓くものです。化石資源に代わり、マイクロ波化学プロセスは再生可能な原料やエネルギーを効率的に用いた、脱炭素化産業の実現への貢献が期待されます。

さらに、マイクロ波による触媒反応加速機構の原理の解明も望めます。光化学や電気化学と比較して、新しい分野であるマイクロ波化学の、学術体系の構築が進みつつあります。マイクロ波による触媒反応加速効果を明確に理解することで、自在な触媒反応の制御の実現が可能となると期待されます。

【用語解説】

(※1) マイクロ波

周波数が 300 MHz~30 GHz の電磁波の一種で、通信（携帯電話、Wi-Fi など）やレーダーとして広く利用される。2.45 GHz や 5.8 GHz の特定の周波数は、家庭用電子レンジや産業用加熱装置としても利用される。

(※2) ゼオライト

結晶性アルミノシリケートであり、分子ふるい作用と、固体酸としての性質がある。石油化学系の触媒プロセスや、アルコールの脱水、水の浄化、洗剤などにも用いられる。

(※3) 放射光

加速器によって、ほぼ光の速度に加速された電子や陽電子から方向を揃えてつくられる光。放射光を用いて、物質の構造解析、材料の創出、半導体などの超微細加工、新薬の創出に向けたタンパク質の構造解析などの計測が行われる。

(※4) X線回折

X線の回折パターンから物質の結晶構造を解析する手法。一般的な実験室では、銅(Cu $k\alpha$)の特性X線 (1.5418Å) が用いられる。放射光施設では、任意の波長のX線を用いたX線回折測定が可能。

【謝辞】

本研究は株式会社レゾナック、JST さきがけ JPMJPR19T6, JSPS 科研費 基盤研究 (B) 22H03779, JSPS 挑戦的研究 (萌芽) 23K18546、旭硝子財団研究助成、松籟科学技術財団研究助成による支援を受けました。また、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) フォトンファクトリー共同利用実験課題 (2022G606)にて放射光X線回折測定を行いました。

【論文情報】

掲載誌：Chemical Engineering Journal

タイトル：Microwave-enhanced catalytic conversion of fatty acid ester to olefins by Na-ZSM-5

著者名：Shunsuke Ota, Jun Fukushima, Ken'ichi Kimijima, Masao Kimura, Noriyuki Igura, Noriyasu Tezuka, Takashi Sato, Hisahiro Einaga, Shuntaro Tsubaki

D O I : doi.org/10.1016/j.cej.2024.154737

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院農学研究院 准教授 椿 俊太郎 (ツバキ シュンタロウ)

TEL : 092-802-4805

Mail : tsubaki.shuntaro.318@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

Kyushu
University **VISION 2030**
総合知で社会変革を牽引する大学へ