

第1章 触媒の劣化メカニズムと対策

室井高城*

1 触媒劣化

1.1 触媒劣化現象

触媒反応は、表面金属の電子または分子間の再結合によるものである。表面の電子または配位子が、何らかの原因により変化すれば、触媒の活性または選択性は劣化現象を示す。金属触媒の多くはナノ粒子の金属の最外核の d-電子の変化である。d-電子は、異元素や活性な他の化合物と結合しやすく、また、高分子化合物や Tar、炭素などの付着、さらに触媒金属の凝集により減少する。ゼオライト触媒は Al が酸性サイトとしてプロトンを供給し、異性化やクラッキング反応を生じるが、塩基性の不純物の付着や高温での水との反応で脱 Al を生じることにより劣化現象を示す。リガンド（配位子）の組み換えで反応が進行する均一系の有機触媒では、リガンドの離脱や変質により劣化現象を生じる。触媒劣化は、触媒だけではなく、反応、原料、反応条件により大きく異なるために一概に論ずることはできないが、前例を知ることが極めて重要である。触媒劣化に関する資料は多くないが、発表されている資料を参考にすることが必要である^{1~5)}。

1.2 劣化原因

反応に用いられる原料には S などの微量の不純物が必ず含まれている。バイオマスが原料の場合は原料中の無機塩や S、N、P などを予め取り除く必要がある。空気にはシロキサンやダスト、SO_x、海岸近くでは海水からの Cl が含まれている。触媒には一般的にプロモーターや選択性を付与する金属が含まれている。脱水素反応の場合は、反応中に炭素析出を抑制するために K などのアルカリ塩が添加されているが、これらの物質が反応中に触媒から離脱することによって劣化する。水素化反応や脱水素反応では、反応物のオレフィン類の重合や脱水素環化などの反応により、炭素質が生成し、触媒を劣化させる。また、反応熱や長期使用、水の存在により金属粒子の凝集やシンタリングを生じ活性が低下する。代表的な劣化原因と要因を示す（表1）。

2 触媒毒

2.1 重金属

重金属は触媒金属の d-電子と相互作用し、電子状態を変化させる。そのため As、Sb は Ni や

* Takashiro MUROI アイシーラボ 代表

表 1 劣化原因と要因

劣化原因	劣化要因
原料中の不純物	S 化合物, P 化合物, ハロゲン, 重金属, 高分子物質, シロキサン, 水, アミン, CO
反応生成物	重合物質, 炭素質, 水
触媒自体の変化	凝集, シンタリング, 化学変化, 修飾材の脱離, 結晶変換, 脱 Al (ゼオライト)
物理的原因	磨耗, 破壊

Pd, Pt などの遷移金属と容易に結合しやすい。そのため ppb オーダーでも触媒毒となる。重質油の脱硫では原油中の V により $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が被毒されるため脱メタル触媒が反応層前段で用いられている。 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたオレフィンの選択水素化では酸化鉄が 0.1% 程度付着しても活性低下を起こさないが⁵, Ru によるベンゼンのシクロヘキセンへの選択水素化では数 10 ppm の Fe により劣化する⁶。反応と触媒により劣化の影響は異なる。

2.2 ローンペアを持つ化合物

ローンペアを持つ化合物は d-電子と反応し触媒毒となる。 SO_3 はローンペアを持つが⁵, 酸化剤で酸化し SO_4 にすることにより触媒毒では無くなる。ローンペアを持った毒性型とローンペアを持たない非毒性型の例を示す (図 1)。

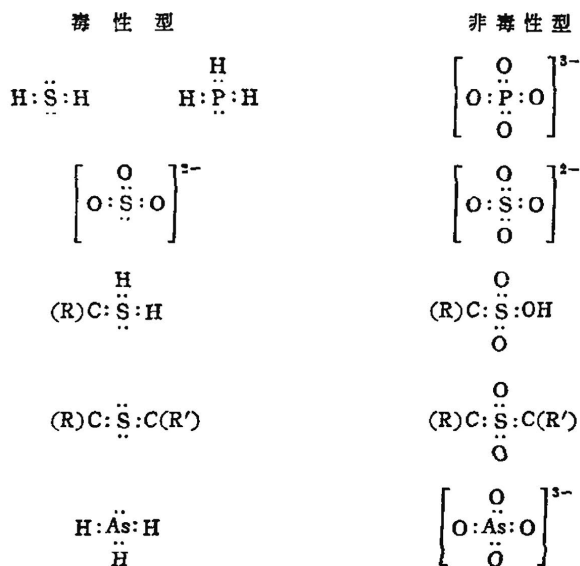


図 1 ローンペアを持つ化合物と持たない化合物

2.3 CO

2.3.1 水素化反応

CO は常温付近では水素中に 10 ppm 程度混入しても Pd や Pt を被毒する。Pd/Al₂O₃ を用いた水素中の酸素除去反応における反応温度と CO による被毒曲線を示す (図 2)。吸着による被毒であるので 100℃ では数 100 ppm でも被毒現象を示さない。

2.3.2 アンモニア合成

Haber-Boch によるアンモニア合成触媒は FeKAl が用いられている。メタンの水蒸気改質で得られる水素には CO が含有する。H₂ 中に CO が含有すると Fe と反応し Fe(CO)₅ が生成し触媒は劣化する。シフト反応で CO は H₂O と反応させ含有量を下げているが、それでも数 1,000 ppm の CO が残留する。これは Ni/Al₂O₃ によりメタンとして除去し、CO 濃度は 10 ppm 以下まで低減されている。

2.3.3 燃料電池

都市ガスを水蒸気改質して得られる燃料電池の原料ガスには H₂/CO/CO₂ が含有している。CO は、電極を被毒するために除去されなければならない。シフト反応後の 0.5% の CO は微量空気を導入して CO が Ru/Al₂O₃ に選択的に触媒吸着するのを利用して選択的酸化 (PROX) により 10 ppm 以下とされている⁷⁾。

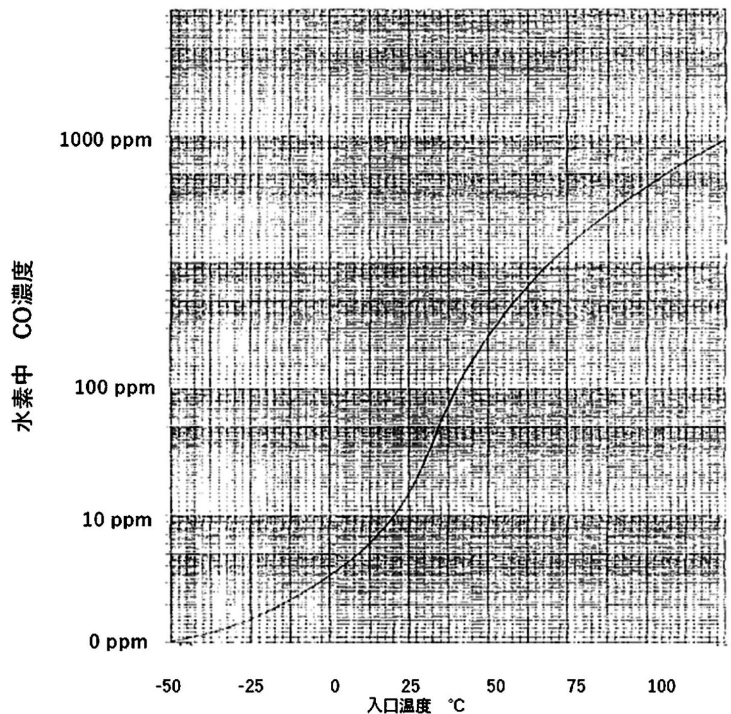


図 2 Pd/Al₂O₃ の CO による被毒曲線

2.3.4 CO による選択性の向上

触媒毒である CO, H₂S, 重金属を添加することにより選択性を向上することができる。0.5% Pd/Al₂O₃ を用いた数 1,000 ppm のブタジエンを含む 1-ブテンの水素化精製では 10 ppm の CO を添加することにより 1-ブテンのロス無しでブタジエンを水素化除去することができる。また、CO の添加は 1-ブテンの 2-ブテンへの異性を抑制している⁸⁾。

3 S による被毒

ほとんどの原料に含まれている S 成分は、触媒毒の代表的な元素である。しかし、S による被毒は触媒により異なる。Cu にとっては極めて微量でも蓄積することにより劣化現象を生じるが、Co や Mo は、S 化合物が活性を示すために石油や天然ガス中の脱硫触媒として用いられている。

Pd は芳香環の水素化能があるが、 α -メチルスチレンの水素化では数 ppm の S 化合物が存在すると芳香環の水素化能を失い側鎖のオレフィンのみ水素化する。Pt は 300℃ 以上では数 100 ppm の S 化合物があっても被毒されない。300℃ 以上では脱硫触媒として機能するからである。Ni や Cu, Zn は S 化合物を生成し、劣化する。劣化した NiS は水素還元で Ni⁰ に戻すことはできるが 700~900℃ の温度が必要で、この温度では Ni はシタリングを生じてしまう。

4 ハロゲン

水素化反応では Cl₂ は Pd, Pt は 150℃ 以上では脱ハロゲン反応が生じ、触媒毒にならないが、Ni, Cu, Zn は塩化物を生成するため触媒毒になる。水素中の Cl₂ は Al₂O₃ により吸着除去され、0.1 ppm 程度に低減されている。

5 重金属による選択性の付与

三重結合を選択的に水素化して cis-オレフィンとする反応では Pd/CaCO₃ に酢酸 Pb を添加した Lindlar 触媒 (5% Pd-5% Pb/CaCO₃) が用いられている。工業的には青葉アルコール (cis-3-hexene-1-ol) やビタミン A の中間体であるレチノールが製造されている。また、Pd による HCl 水溶液中での芳香族塩素化合物の選択脱ハロゲンでは Ag で被毒すると選択的な脱ハロゲンが可能である⁹⁾。