

特別講演

耐久性ゼオライトの合成—脱アルミニウムとの戦い—

(広島大院工) 佐野 庸治*

1. はじめに

分子レベルの大きさの均一なマイクロ細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩ゼオライトは、分子ふるい作用、固体酸性、イオン交換能等を有する機能性ナノ空間材料であり、石油改質および化学工業における固体酸触媒、吸着分離剤、イオン交換剤、脱水剤等として古くから幅広く用いられている。1948年にBarrerらにより人工的にゼオライトが水熱合成されて以来、ゼオライト合成に関する研究は現在においても精力的に行われている。ゼオライトの合成は、その骨格を構成する成分であるシリカ、アルミナとアルカリ金属カチオンを含む水性ゲルを水熱処理することで行われる。当初合成には無機カチオンのみが用いられていたが、1961年の有機カチオン(4級アンモニウムカチオン)を用いた新規ゼオライト合成の成功を機に、様々な分子構造の有機分子を構造規定剤(Organic Structure-Directing Agent, OSDA)として用いたゼオライト合成が試みられ、ゼオライトの構造は爆発的に増加した¹⁾。ゼオライトはその構造に由来したアルファベット3文字の構造コードが与えられるが、2018年10月現在で国際ゼオライト学会から認定されているゼオライト構造は239種類にも達している。スペインITQのCormaと米国ChevronのZonesのグループの際立った成果が目立つが、最近窪田らはGONゼオライトに次ぐ多次元大細孔新規ゼオライトYNU-5合成に成功している(日本発の新規ゼオライト3例目であり、構造コードはYFI)。

ところで最近、メタノールからの低級オレフィン合成および自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物NO_xの浄化技術(アンモニアによるNO_x選択的触媒還元、NH₃-SCR)へのゼオライト触媒の応用が注目を集めている。しかし、これらの反応ではゼオライト触媒は高温の水蒸気にさらされるためゼオライト骨格構造からの脱アルミニウムに起因する触媒劣化が大きな課題となっている。脱アルミニウムの程度が大きければ結晶構造そのものが破壊されることがある。

そのため、触媒に限らずゼオライトを機能性材料として利用していく際の最大の課題は、使用環境下での構造・組成の安定性であり、その耐熱性/耐水熱性の向上を目的に様々な研究が行われている。ここでは、ゼオライトの脱アルミニウム挙動および耐久性ゼオライトの合成における筆者ら成果を紹介する。

2. 脱アルミニウム挙動

工業触媒として用いられているMFIゼオライトに焦点を当て、その脱アルミニウム挙動を種々の水蒸気分圧(10~100 kPa)下600℃で詳細に調べた¹⁾。脱アルミニウムは水蒸気分圧が高いほど激しく進行し、ゼオライト骨格構造中の四配位アルミニウム量の逆数の二乗の変化量とスチーミング時間との間には良好な直線関係が

得られた。tをスチーミング処理時間、A₀をスチーミング処理前の骨格構造中の四配位アルミニウム量、Aを時間tにおける骨格構造中の四配位アルミニウム量、kを脱アルミニウムの見掛けの速度定数とすれば

$$(1/2) \times \{(1/A)^2 - (1/A_0)^2\} = kt \quad (1)$$

が成立した。ここで(1)式を時間tで微分すれば、

$$-dA/dt = kA^3 \quad (2)$$

となる。したがって、水蒸気分圧10~100 kPaの本実験条件下では、脱アルミニウム速度は、見掛け上骨格構造中の四配位アルミニウム量の三次に比例することが明らかとなった。この脱アルミニウム速度が骨格構造中の四配位アルミニウム量に対して一次ではなくより高次の次数を持つという結果は、後述するが固体酸性を示す橋かけ水酸基Si(OH)Alのプロトンがゼオライト細孔内を自由に動き回り、Si-O-Al結合の加水分解反応の触媒として働いていることを示している。また、5 kPa程度の低い水蒸気分圧下では脱アルミニウム速度はその結晶性に大きく依存し、格子欠陥の多いゼオライトほど大きいことも分かった。

Fig. 1には各種アルカリ金属でイオン交換したゼオライトをスチーミング処理(600℃・13.5 h)した後のゼオライト骨格構造中の四配位アルミニウム量とイオン交換率の関係を示す。図から明らかなように、イオン交換率とNMRピーク強度との間には良い相関関係があることがわかる。すなわち、スチーミング処理後の骨格構造中の四配位アルミニウム量は、アルカリ金属の種類によらずイオン交換率により決まる。言い換えれば残存する四配位アルミニウム量はアルカリ金属イオンの量とほぼ同じであり、プロトンが脱アルミニウムに大きく関与していることが明らかとなった。したがって、固体酸性を維持しつつ脱アルミニウムを抑制するためには、橋かけ水酸基Si(OH)Alのプロトンの数あるいはモビリティを減少すなわち酸性質を低下させるしかないことがわかる。

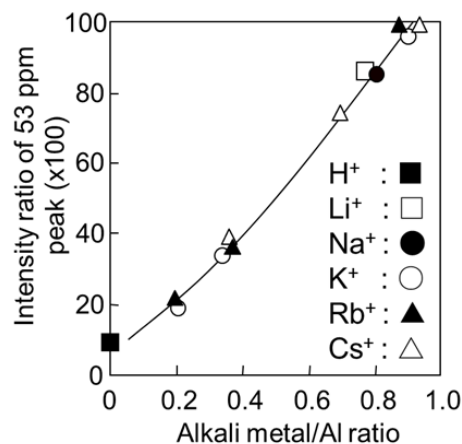


Fig. 1 Effect of various alkali metal cations on dealumination of MFI zeolite.

3. ゼオライト水熱転換

一般にゼオライト合成はアモルファス原料を用いて行われるが、その合成過程において最終的に生成するゼオライトとは異なるゼオライトが中間生成物として時々観察される。これは合成過程で生成したゼオライトが熱力学的により安定な目的のゼオライトへ転換することを示しており、ゼオライトを原料に用いたゼオライト合成と捉えることができる。Barrer の先駆的な研究に加え、Zones, Subotić および窪田らによってもゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成が既に行われ、その有用性が予見されていた。しかし、既存の手法ではゼオライト以外にもアモルファス原料を Si および Al 源として添加しており、ゼオライトのみを出発原料に用いたゼオライト合成に関する報告はほとんどなかった。このような観点から、筆者らはゼオライトのみを原料としたゼオライト合成「ゼオライト水熱転換法」に注目して研究を進めて来た。本手法は「原料ゼオライトの分解→局所的秩序構造を持つアルミノシリケート種 (ナノパーツ) の生成→目的ゼオライトの再構築」というプロセスにより進行すると考えており^{2,4)}、その有用性が期待されている^{5,6)}。アルカリ源および OSDA としての 2 つの機能を有するアルキルアンモニウム水酸化物(N-OSDA)およびアルキルホスホニウム水酸化物(P-OSDA)を用いてゼオライト水熱転換を試み、12 員環(*BEA, OFF, MEL, EMT)、10 員環(MFI)、8 員環(CHA, LEV, AEI, AFX, GIS) および 6 員環(RUT, MTN)細孔を有するゼオライトが得られた。CHA, LEV および AEI ゼオライトは N-OSDA と P-OSDA の両 OSDA から得られている。

OSDA にホスホニウムカチオンとアンモニウムカチオンを併用した 2 成分混合系では、リン修飾ゼオライトの合成が可能である。ゼオライト細孔内に取込まれた N-OSDA カチオンは焼成により完全に除去される。一方、P-OSDA カチオンは熱分解/酸化によりリン酸化物種を生成し、これによりゼオライト骨格がリン修飾される。Fig. 2 には各種リン修飾小細孔ゼオ

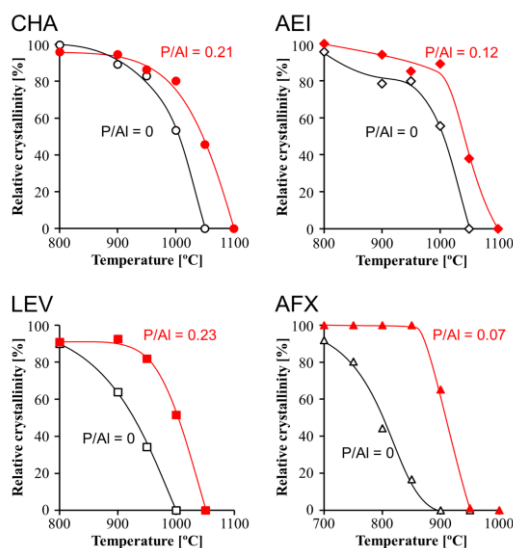


Fig. 2 Relative crystallinity of P-modified small pore zeolites with different P/Al ratios after calcination at various temperatures for 1 h.

ライトの耐熱性試験結果を示す¹⁵⁻¹⁸⁾。リン未修飾ゼオライトは焼成温度の増加に伴い相対結晶化度は減少し、900~1050 °C で結晶構造は完全に崩壊した。一方リン修飾ゼオライトでは、いずれもリン修飾度 (P/Al 比) の増加とともに耐熱性は著しく向上した。なお、リン修飾の効果はゼオライト骨格構造に依存した。リン未修飾ゼオライトをリン酸水素二アンモニウム含浸によりリン修飾しても耐熱性の向上は見られなかったことから、リン含有 OSDA を用いたゼオライト合成は、小細孔径ゼオライトの耐熱性を向上できる有効な手段である。この耐熱性の向上は、P-OSDA カチオンが分解する過程で、ゼオライト骨格中の架橋水酸基 Si(OH)Al と反応し、P-O-Al 結合が生成し脱アルミニウムが抑制されたためと推論している。

このリン修飾小細孔ゼオライトの NH₃-SCR 触媒への応用を検討した^{15-16, 22)}。Cu 担持ゼオライト触媒の耐水熱安定性の調査のため、10% 水蒸気を含む空気流通下 900 °C で処理した後の触媒についても活性を評価した。いずれのリン未修飾ゼオライト触媒でも水熱処理時間の増加とともに反応温度 200 °C での NO 転換率は著しく低下した。CHA 触媒では 900 °C・8 h 水熱処理後の NO 転換率は 50% 程度であった。一方、同条件での水熱処理後も LEV を除くリン修飾ゼオライト (CHA, AEI) 触媒では活性の低下は全く起こらず、NO 転換率は 80% 以上を維持し、本触媒が高い耐水熱性を有していることが明らかとなった。以上の結果から、ホスホニウムカチオンを OSDA として併用したリン修飾は、小細孔ゼオライト触媒の耐熱/耐水熱安定性向上に有用であることが明らかとなった。

4. おわりに

機能性材料ゼオライトを触媒として利用していく際の最大の課題は、構造・組成の安定性に影響する脱アルミニウムをいかに抑制できるかである。deNO_x 触媒として期待されている小細孔 CHA および AEI ゼオライトにおいてホスホニウムカチオンを OSDA およびリン修飾剤とする合成法により、実用化の点からまだ十分と言えるレベルではないが、耐熱/耐水熱安定性を向上できることを明らかにした。ゼオライト合成に関する研究は世界で活発に行われ、筆者らのゼオライト水熱転換法を含む合成技術に関する新たな発見が続いており、高耐久性ゼオライトの設計・合成が近い将来可能になると期待している。

- [1] 佐野庸治、近江靖則、ゼオライト, **19**, 133 (2002).
- [2] 佐野庸治、触媒, **53**, 392 (2011).
- [3] T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, J. Jpn. Petrol. Inst., **56**, 183 (2013).
- [4] 津野地直、佐野庸治、“高機能ゼオライトの最新技術”、シーエムシー出版, (2015), p.78-88.
- [5] M. Dusselier, M.E. Davis, Chem. Rev., **118**, 5265 (2018).
- [6] A. Corma, C. Li, M. Moliner, Angew. Chem. Int. Ed., (2018) DOI: 10.1002/anie.201711422.

佐野庸治 E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp,
TEL:082-424-7607, さのつねじ