

1 B 05 触媒調製の標準化：ゼオライトのイオン交換に伴う脱アルミニウム化の制御 (B 1)

片田直伸*・竹口竜弥**

*鳥取大学工学部物質工学科 〒680-8552鳥取市湖山町南4-101

**京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学教室 〒606-8501京都市左京区吉田本町

ゼオライトのNa型から酸型へのイオン交換の過程で、多くの場合に脱Al化が起きるため、得られる試料は研究者によって異なる。モルデナイトでは脱Al化は酸型試料を大気中で保管する際に起き、これを防ぐためには焼成温度を673 K以下にして少なくとも数%のNH₄⁺を残して保管することが必要である。Y型では脱Al化が起きないと酸型試料が大気中で崩壊する。これを防ぐためには、外表面近傍とバルク内部で均一なAl濃度となる脱Al化が必要である。60%ほどイオン交換したNH₄Na-Yをアンモニア・水蒸気存在下で熱処理するとこのような脱Al化が起きる。

[主張したい事項] (1)脱アルミニウム挙動の重要性 (2)モルデナイトにおける脱アルミニウム化抑制法 (3) Y型における骨格の安定化のための脱アルミニウム化法

1. 緒言

ゼオライトのイオン交換は簡単な操作と思われており、論文にも詳しく記述されることが少ない。しかし、イオン交換の操作と条件は触媒活性に強く影響し、これが研究者間の食い違いの原因となっている場合も少なくないと考えられる。モルデナイトとYゼオライトの2種について参照触媒Na型を共通の原料に、多くの研究者がNH₄型へのイオン交換とその後の焼成による酸型への転化を行い、試料を交換して幅広いキャラクタリゼーションと触媒活性の評価を行った¹⁾。この研究はイオン交換の標準化を目指しているが、その過程で見られた興味深い知見を報告する。

2. モルデナイト

JRC-Z-M15 (Si/Al₂ = 15のNaモルデナイト、東ソー製、²⁹Si NMRによると骨格内Si/Al₂比も15)を原料に、完全な酸型を目指したイオン交換および焼成を行った。ICP, TG, XRD, XPS, 窒素吸着、ベンゼン類の拡散測定、²⁹Si, ²⁷Al, ¹HのNMR, 吸着CO, ピリジンのIR, アンモニアTPD, クメンの分解, ヘキセンの分解, ビフェニルのイソプロピル化, プロペンの低重合, アニリン合成, Pdを担持してNO還元などのキャラクタリゼーションおよび反応を行った。紙面の都合上、重要な結果だけを記す。

初年度は条件をいっさい指定しないでイオン交換と焼成を各自で行った(M1~M8)。

NH₄⁺源としてNH₄NO₃とNH₄Cl, 溶液濃度は0.2~2 mol dm⁻³, [溶液中のNH₄⁺]/[ゼオライト中のNa⁺]仕込み比(以下NH₄/Na)は4~60まで幅があり、洗浄や乾燥方法を含めて様々な方法が採られた。

結晶性はどの試料でも保たれていた。イオン交換率(1-[Na]/[Al])はほとんどの試料で99.8%以上であった(Table 1)。

しかし驚くべきことに東ソー製のM1 (JRC-Z-HM15として配布されているもの)を含めた多くの試料でSi NMRから骨格内Si/Al₂比の増大, Al NMRから6配位Al (Fig. 1), H NMRやIRから酸性OHの減少およびLewis酸の発現, アンモニアTPDからはAl含有量より著しく低い酸量(Fig. 2), といった脱Al化の証拠が観測された。

M7のみAlはほぼすべて同型置換したまま保たれていることがわかった。M7はイオン交換が1回で若干のNaを残しており(1 - [Na]/[Al] = 0.96), 一方で焼成温度が低かった(673 K)ためにNH₄⁺が残存していた(H NMRで検知)ことから、脱Al化がNa⁺あるいはNH₄⁺の完全な除去後に起きると推測された。また、当然ではあるが完全なイオン交換のためには2回以上繰り返す必要があることが確かめられた。

一方イオン交換を383 Kで行ったM5ではブロードなAl NMRスペクトルやアンモニアTPDプロファイルが観測

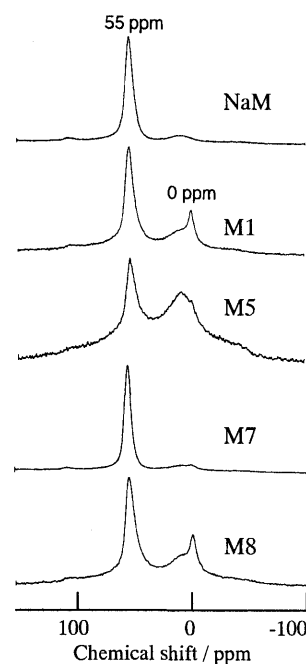


Fig. 1: Al NMR spectra of mordenite.

Table 1: Preparation conditions and composition of mordenite.

Notation	No. of ion-exchange cycle	Ion-exchange temp. / K	Calc. temp. / K	1-[Na]/[Al]	Framework Si/Al ₂ based on Si NMR
M1	2	313	823	>0.998	20
M2	2	353	808	>0.998	19
M3C	3	353	773	>0.998	20
M5	2	383	823	0.998	40
M7	1	343	673	0.964	15
M8	2	353	813	>0.998	20
M8-24	2	353	673	>0.998	15
M7-31	2	353	813	>0.998	30
M7-32	2	353	813 (evac.)	>0.998	30
M7-34	2	293	813	>0.998	35

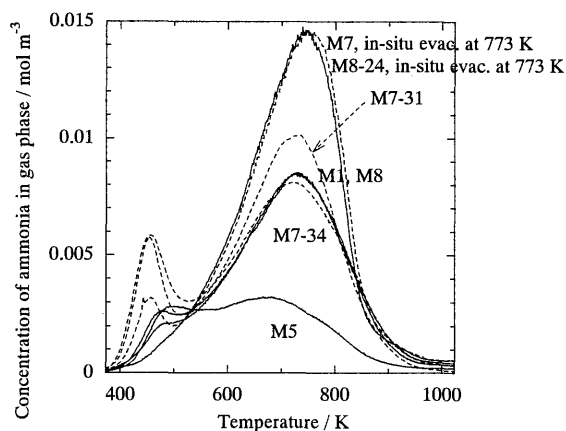


Fig. 2: Ammonia TPD spectra of mordenite.

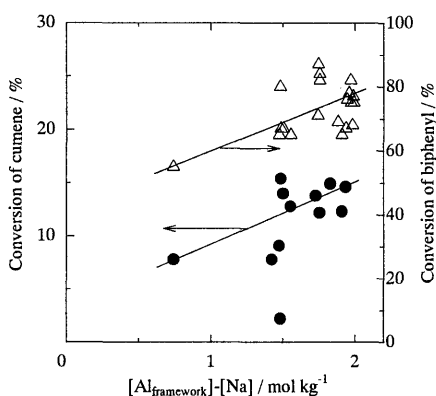


Fig. 3: Catalytic activity for cracking of cumene and alkylation of biphenyl as a function of framework aluminum content.

され、Alの局所構造が崩壊していることがわかった。

つぎに、脱Al化の原因を特定するために333あるいは353 Kで1回あるいは2回のイオン交換を行い、得られた試料をすべて673 Kで焼成した。他の条件の影響を調べるために溶液の濃度、イオン交換温度、濾過や乾燥の方法などは初年度と同じようにさまざまなものを採用した。すべての試料でM7と同じように数%のNH₄⁺が残存し、Alは同型置換したまま保持されていた(代表例がM8-24)ことから、焼成温度を673 K以下にして少なくとも数%のNH₄⁺を残せば脱Al化を防止できることがわかった。

アンモニアTPD、IR、後述の触媒反応は真空あるいは不活性ガス下での高温(773 K)加熱後に行われているので、NH₄⁺残存試料であってもアンモニアの除去後に*in-situ*測定されていることになる。このように加熱後にも関わらず、*in-situ*でアンモニアを除去した試料では脱Al化の兆候を示さなかった。一方でNMRなどは室温、大気

中でそのまま測定しているにも関わらず、アンモニア除去後に大気中で保管した試料では脱Al化の兆候を示したことから、高温での処理が直接に脱Al化を起こすわけではなく、アンモニアを除去したH型ゼオライトは大気中で水蒸気によって脱Al化すると考えられる。このような挙動は高Al組成のゼオライトでは知られていた²⁾ことである。アンモニアの除去を真空下813 Kで行ってみたが、脱Al化は防げなかった(M7-32)。イオン交換温度を室温まで下げてもやはり防げなかった(M7-34)。なお、イオン交換自体は室温でも起きることがわかった。

以上をまとめると、Na型モルデナイトのNH₄型へのイオン交換は室温から353 Kの温度で起きるので室温で行えばよいこと(高温になると構造破壊が起きるので望ましくない)、NH₄⁺を少なくとも数%残して保管することが必要で、完全にアンモニアを除去してから大気に晒すと脱Al化が起きること、その他の条件は重要でないことがわかった。

脱Al化の起きていないM7やM8-24などではクメン分解、ビフェニルのイソプロピル化に対する触媒活性は高い値で一定で、脱Al化によって活性が下がる傾向があった(Fig. 3)ことから、前述の調製法が重要であることが示された。ただし脱Al化によって活性が下がらなかったり、やや増大した場合もあり、骨格外Alが触媒活性に影響し得ることを示している。

3. Y型ゼオライト

JRC-Z-Y5.3 (Si/Al₂ = 5.3のY型、触媒化成製)を原料として、流通しているHY型、すなわちJRC-Z-HY5.3と同じく90 %程度のイオン交換率となることを目指し、イオン交換および焼成を行った。NH₄⁺源としてNH₄NO₃と(NH₄)₂SO₄、溶液濃度は0.2~2 mol dm⁻³で、後述のように途中で焼成を行うなど特徴ある手順が採られた。

1および2年度目はさまざまな条件でイオン交換を行ったところ(Y1~Y5)、Y1 (JRC-Z-HY5.3と同等品)以外はXRDで評価した結晶性やマイクロ細孔容積が低下していた(Table 2)。Y1では脱Al化が進行しており、Y4では脱Al化が起きていなかったことなどから、単純なイオン交換によって酸型になると大気中で不安定となり、イオン交換とともに脱Al化が起きると安定化される²⁾と考えられる。しかし結晶性は脱Al化の程度のみによっては決まらず、Fig. 4に示したようにXPS^{3,4)}で評価した外表面Si/Al₂比が高い(外表面近傍だけ脱Al化が著しい)ものほど結晶性が低かった。ただし、異なる

Table 2: Properties of Y zeolite.

Notation	XRD intensity*	Framework Si/Al ₂
Y1	1.04	7.8
Y2	0.26	6.2
Y3	0.91	7.8
Y4	0.72	5.4
Y5	0.44	7.0

*: Normalized by the intensity of NaY as 1.

Table 3: Process of preparation of Y1

Notation	Framework Si/Al ₂	External surface Si/Al ₂
NaY (JRC-Z-Y5.3)	5.3	5.0
Y1-A (NH ₄ Na-Y, NH ₄ : Na = 6 : 4, supplied by Catalyst & Chemicals Ind.)	4.3	5.4
Y1-B (Y1-A calcined at 823 K in air by CCl ₄)	6.6	6.4
Y1-C (NH ₄ -Y exchanged from Y1-B by CCl ₄)		
Y1 (Y1-C calcined at 823 K by CCl ₄)	7.8	3.1
Y1-a (NH ₄ Na-Y, NH ₄ : Na = 6 : 4, in small scale)	ca. 5	2.8
Y1-b1 (Y1-A calcined in air and small scale)	4.6	8.9
Y1-b2 (Y1-A calcined in H ₂ O + air)	4.8	9.4
Y1-b3 (Y1-A calcined in NH ₃ + H ₂ O + air)	6.1	5.9

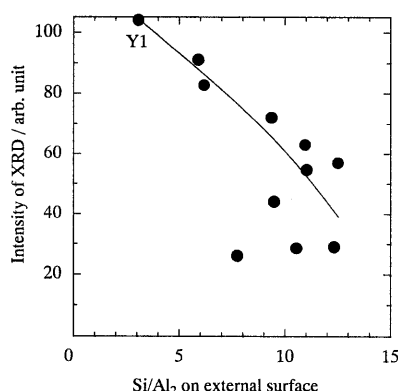


Fig. 4: Plots of crystallinity against the composition of external surface of Y zeolite.

原料NaYからイオン交換を行った場合、外表面Si/Al₂比が高いものほど安定性が高かった⁵⁾ことから、外表面Al濃度が直接に安定性を決めているわけではなく、本研究の範囲では結晶全体を均一に脱Al化すると安定性が高くなると考えられる。

そこで、骨格内と外表面のAl濃度に着目してY1の調製過程を追跡した(Table 3)。Y1は、NaYを60%程度イオン交換(NH₄/Naを0.9として行う)してからいったん813 Kで焼成し、再度イオン交換、焼成して得られる。1回目イオン交換後のY1-Aでは脱Al化は起きておらず、これを焼成したY1-Bで脱Al化が起きていた(Table 3)。1回目焼成によってAl NMRでは6配位種が現れ(Fig. 5)、アンモニアTPDでは酸量が減少し(骨格内Alの減少を示す)高温側に強い酸点(骨格外Alの影響を示す)のピークが見られた(Fig. 6)。Y1-Bの外表面Si/Al₂比は骨格と同程度に保たれていたことから、この1回目の焼成時に、Y1の特徴である、外表面近傍とバルク内部で均一な脱Al化が起きたと考えられる。

NH₄/Naを0.9として1回目のイオン交換を別の研究者がトレースしたところ、スケールおよびいくつかの条件を変えても影響は小さく、脱Al化も起きなかった(Y1-aがその代表例)ことから、1回目のイオン交換は単純な工程で、NH₄/Naを0.9として行えばよいことがわかった。

Y1-AからBへの1回目の焼成は数kgのスケールで大気中で行われている。数十gのスケール、大気中で同じ温度・時間の焼成を行うと(Y1-b1)骨格Si/Al₂比はほとんど増加せず、外表面Si/Al₂比のみ増加したことから、均一な脱Al化は起きなかったと考えられる。そこで焼成時に試料から発生する水蒸気が影響すると考え、300 kPa程度の水蒸気を含む空気流中で焼成したが(Y1-b2)、骨格内Si/Al₂比の増加はわずかで、外表面の脱Al化が進行した。アンモニウム型ゼオライトの焼成時にはアンモニアも発生することから、アンモニアと水蒸気を含む空気流中(10 wt%アンモニア水をバブリング、分圧は制御されていない)で焼成したところ(Y1-b3)、骨格内Si/Al₂比はY1-Bに近くなり、骨格内と外表面のSi/Al₂比もほぼ等しかった。

詳細は省くが、2回目の焼成は小スケールで行っても得られる物性に大差ないことがわかった。

以上から、HYゼオライトの安定性を支配するのは1回目の焼成で、アンモニアと水蒸気共存する環境でこの焼成

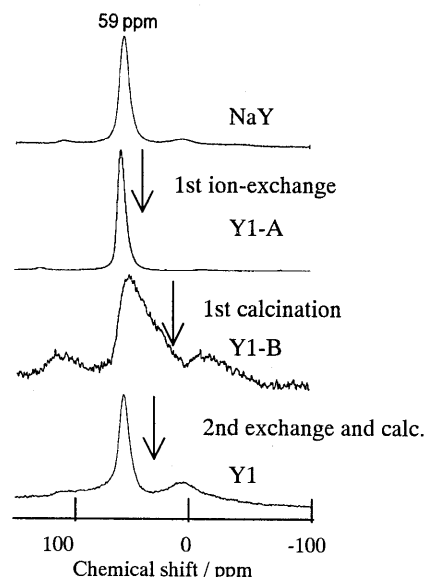


Fig. 5: Al NMR of Y zeolite.

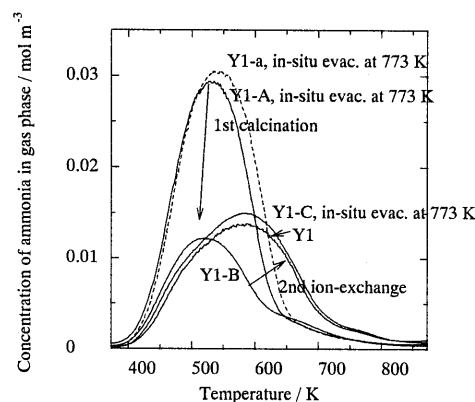


Fig. 6: Ammonia TPD spectra of Y zeolite.

を行うことが重要であることがわかった。

4. 謝辞

本研究は触媒学会参照触媒委員会の共同研究プロジェクトとして、多数の研究者の献身的なご協力によって行われた。紙面の都合上ご氏名を挙げるができないので、資料¹⁾を参照されたい。深く謝意を表する。

5. 文献

- 1) 触媒学会参照触媒委員会, 第20~22回参照触媒討論会資料 (1999) ~ (2001).
- 2) N. Katada, Y. Kageyama and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 7561 (2000).
- 3) 放射光によるXPS^{4, 5)}で外表面の極めて近傍の組成を測定した。
- 4) K. Sato, Y. Nishimura, K. Honna, N. Matsubayashi and H. Shimada, *J. Catal.*, **200**, 288 (2001).
- 5) 佐藤, 西村, 松林, 今村, 島田, 88触討A予稿集, 241 (2001).