

【シリーズ そこが知りたい】

触媒調製の標準化プロジェクト (ゼオライトのイオン交換) の紹介

片田直伸

鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

モルデナイトとY型の2種類の参照触媒Na型ゼオライトを共通の原料とし、酸型へのイオン交換の標準化を目指し、多くの研究者が独自の方法・条件でイオン交換した試料を交換し、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。

キーワード：イオン交換，参照触媒，脱Al，モルデナイト，Y型ゼオライト

1. 参照触媒制度とゼオライト

触媒学会では1979年以来、希望する会員に無償で固体触媒の参照試料を配布している¹⁾。実体物を入手できることが会員の特典となっている学会は珍しいと思われる。参加企業には無償（諸経費をご負担願って）で試料を提供していただいている。使用者には参照触媒を使用した研究成果が出版された場合に書誌事項を報告していただく。部会ではこれを数年に1回データベースとして出版し、測定結果が蓄積され、データベースが売れる（報告者には無償配布）ので配布事業が存続できる。このような制度は他の国には例がなく、松本英之博士をはじめとする草創期の関係者の献身的な努力が感じられる²⁾。

参照触媒の初期の「目玉商品」の一つとして、日本モービルカタリスト社（現、エクソンモービルカタリスト社）提供のZSM-5（JRC-Z5シリーズ）が挙げられる。この試料の結晶性は高く、骨格外Alをほとんど有しない。この試料は長く「ZSM-5のお手本」として用いられてきた。自分で合成したサンプ

ルが、XRD（X線回折）、窒素吸着、NMR（核磁気共鳴）、アンモニアTPDでJRC-Z5シリーズと同等の値を出したら成功、といった調子である。また東ソー製のモルデナイト、触媒化成（現、日揮触媒化成）製のY型なども同様に用いられてきたことと思われる。このような「お手本」としての利用は、ゼオライト合成がポピュラーになるにつれ、使命を終えつつあるように感じる。

参照触媒部会では配布事業と平行して、標準化プロジェクトを組織してきた。初期には測定法の標準化が行われ、ゼオライトに関連するものとしては、ベンゼンフィロポア（ベンゼンを細孔に充填させて行う）窒素吸着による外表面積の測定、アンモニア昇温脱離（TPD）による酸性質の測定などがあった。共通の試料が多くの研究機関に配布され、各自の流儀で得た測定結果を持ち寄り、法則を見出してきた。例えば、アンモニアTPDのピーク温度は研究者間で一致しないように見えるが、 W/F （試料量/キャリアガス流速）を3桁ほど変えると W/F 依存性が明瞭となる³⁾。単一の研究グループでは W/F を3桁変えるような実験は決して行われなから、共同研究による意外にして独特な成果と言える。

のちには触媒調製の標準化プロジェクトが $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁾、 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁵⁾、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ⁶⁾、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾、酸型ゼオライト（ゼオライトのイオン

受理日：2009年1月24日

鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101

e-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp

交換)^{8,9)}, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ¹⁰⁾に対して行われた。含浸法やイオン交換など、簡単だと信じられているが、実は研究者間の食い違いの原因となっている可能性のあるプロセスを対象とした。筆者は竹口竜弥先生と共同でゼオライトのイオン交換の世話人となった。本稿ではこのプロジェクトで得られた知見を紹介する。ただし学術的な成果は既に出版されており^{8,9)}, またやや内幕に触れた文章も書いたばかりなので¹¹⁾, 概略にとどめる。

2. モルデナイト

JRC-Z-M15 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 15$ の Na モルデナイト, 東ソー製) を原料に, NH_4 型へのイオン交換および焼成による酸型 (H 型) への変換過程を研究した。最初に参加者が自分の流儀で試料をつくり, これを交換してそれぞれ得意とするキャラクタリゼーションおよびテスト反応を行った。イオン交換を加圧下 383 K で行うと構造の破壊が起きたが, 353 K 以下では構造破壊は起きなかった。一方, 室温でもイオン交換は容易に進んだ。 NH_4 源 (NH_4NO_3 あるいは NH_4Cl), 溶液濃度, 乾燥条件などは大きな影響をもたらさなかった。

しかし驚くべきことに, 通常の方法, すなわち 773 K 以上で焼成し, 得られた酸型ゼオライトを室温で大気に触れさせると脱 Al が観測され, 1/3 近くの Al が骨格外にあることがわかった。673 K 以下で焼成を行うと脱 Al は起きなかった。これらのことは複数のキャラクタリゼーションで確かめられ, 多くの実験手法がよく一致した。図 1 に ^{27}Al NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示す。M1 はメーカーから H 型で供給されている JRC-Z-HM15, M7 は 673 K 焼成で数%の NH_4 が残っているもの, M8 は完全な酸型である。脱 Al によって酸量は減り, クメン分解活性は低下した⁸⁾。

最も重要な因子は, NH_4 の残存量であった。数%の NH_4 を残しておくとは問題はないが, 最後の数%の NH_4 を除去すると著しい脱 Al が起きた。またこの脱 Al は焼成後に乾燥条件を保った場合には起きず, 酸型を大気に触れさせることで引き起こされた。プロトン濃度が高いと水蒸気との接触によって脱 Al が起きると考えられる。以上を基に, 安全なイオン交換法を提案した⁹⁾。

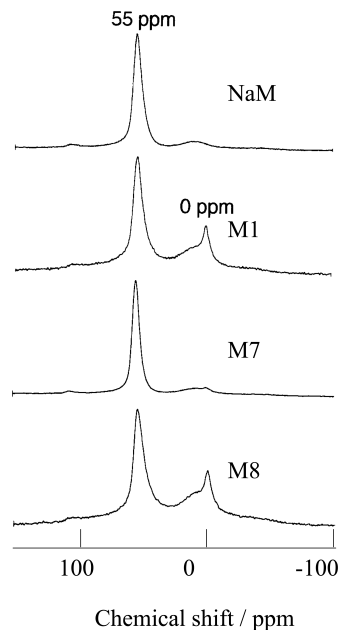


図1 焼成条件を変えた酸型モルデナイトの ^{27}Al NMR スペクトル

3. Y型ゼオライト

JRC-Z-Y5.3 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 5.3$ の Y 型, 触媒化成提供) を原料として, よく流通している HY 型と同等, 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。

Y 型では, 90 % のような高いイオン交換率を実現するためには, 途中で焼成を挟んで 2 回以上のイオン交換を繰り返すことが必要とされている。モルデナイトの場合とは一見逆で, 1 回目の焼成を穏和な条件で行うほど, 再びイオン交換・焼成した後に結晶構造の破壊によって XRD (X 線回折) 強度が低下した。XPS (X 線光電子分光) によると, 外表面の Al がバルク濃度より低いほど構造破壊が進んでいた (図 2)¹²⁾。骨格内 Al 濃度を高く保ったまま 2 回目のイオン交換・焼成を行ってしまうと, その後に大気中でプロトン濃度の高いゼオライトが水蒸気と触れることとなり, 脱 Al が外表面から先に起き, Y 型では Al 濃度が非常に高いので, 脱 Al が結晶の破壊をもたらすものと考えられる。

1 回目の焼成をラフに, 例えば工業的な条件で (大量の試料を箱形の炉で気体を流通させずに) 行

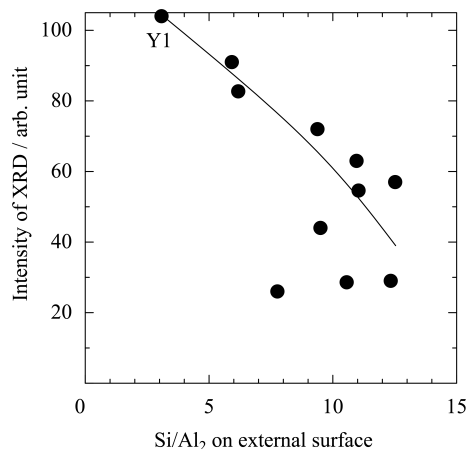


図2 1回目の焼成をさまざまな条件で行ったY型ゼオライトのXRD (X線回折) 強度

うと、その過程で外表面とバルクで均一な脱Alが起き、超安定化Y (USY) と同じ原理で結晶が安定化されることがわかった。図3の ^{27}Al NMRは、大スケールでの1回目の焼成時に脱Alが起きていることを示している。そこで小スケールでもアンモニアと水蒸気の混合気体を流通させて焼成したところ、同じような安定化が見られた。以上から、Y型ゼオライトでは大気中で結晶化度を高く保つためには、1回目の焼成であえて水蒸気とアンモニアによる脱Alを進行させることが必要と考えられる。

4. おわりに

この研究に限らず、参照触媒を用いた共同研究では参加した皆さんが高度な技術で真摯に結果を報告され、意図しない発見を数多く体験した。共同世話人の竹口竜弥先生 (現、北海道大学) をはじめとする皆さんに心から感謝する。

文 献

- 1) <http://www.shokubai.org/com/sansyo/>
- 2) 丹羽 幹, 触媒, **50**, 207 (2008).
- 3) M. Niwa, M. Iwamoto, and K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 4) Y. Okamoto, Y. Arima, K. Nakai, S. Umeno, N. Katada, H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamada, Y. Akai, K. Segawa, A. Nishijima, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 315 (1998);
- 5) Y. Okamoto, Y. Arima, M. Hagio, K. Nakai, S. Umeno, Y. Akai, K. Uchikawa, K. Inamura, T. Ushikubo, N. Katada, S. Hasegawa, H. Yoshida, T. Tanaka, T. Isoda, I. Mochida, K. Segawa, A. Nishijima, M. Yamada, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 329 (1998); Y. Okamoto, S. Umeno, Y. Arima, K. Nakai, T. Takahashi, K. Uchikawa, K. Inamura, Y. Akai, O. Chiyoda, N. Katada, T. Shishido, H. Hattori, S. Hasegawa, H. Yoshida, K. Segawa, N. Koizumi, M. Yamada, A. Nishijima, T. Kabe, A. Ishihara, T. Isoda, I. Mochida, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 343 (1998); Y. Okamoto, S. Umeno, Y. Shiraki, Y. Arima, K. Nakai, O. Chiyoda, H. Yoshida, K. Uchikawa, K. Inamura, Y. Akai, S. Hasegawa, T. Shishido, H. Hattori, N. Katada, K. Segawa, N. Koizumi, M. Yamada, I. Mochida, A. Ishihara, T. Kabe, A. Nishijima, H. Matsumoto, M. Niwa, and T. Uchijima, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 359 (1998).
- 6) T. Nanba, A. Uemura, A. Ueno, M. Haneda, H. Hamada, N. Kakuta, H. Miura, H. Ohfuné, and Y. Udagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2331 (1998).
- 7) A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojima, Y. Kera, and H. Miyata, *Chem. Lett.*, 1115 (1996); A.

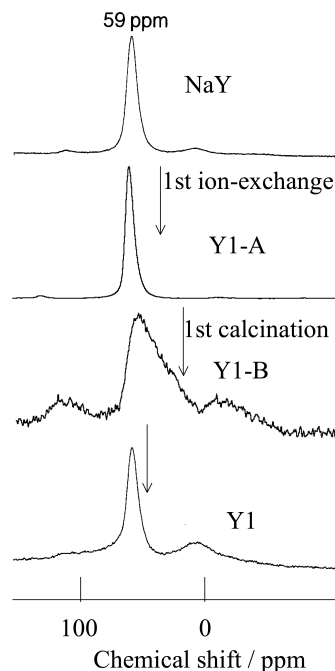


図3 1回目の焼成を大スケールで行ったときのY型ゼオライトの ^{27}Al NMRの変化

- Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojima, Y. Kera, and H. Miyata, *Appl. Catal., A: Gen.*, **232**, 93 (2002).
- 7) H. Matsuhashi, S. Nishiyama, H. Miura, K. Eguchi, K. Hasegawa, Y. Iizuka, A. Igarashi, N. Katada, J. Kobayashi, T. Kobota, T. Mori, K. Nakai, N. Okazaki, M. Sugioka, T. Umeki, Y. Yazawa, and D. Lu, *Appl. Catal., A: Gen.*, **272**, 329 (2004).
- 8) N. Katada, T. Takeguchi, T. Suzuki, T. Fukushima, K. Inagaki, S. Tokunaga, H. Shimada, K. Sato, Y. Oumi, T. Sano, K. Segawa, K. Nakai, H. Shoji, P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Masuda, K. Domen, E. Yoda, J.N. Kondo, T. Okuhara, Y. Kageyama, M. Niwa, M. Ogura, M. Matsukata, E. Kikuchi, N. Okazaki, M. Takahashi, A. Tada, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Higashio, M. Kamada, Y. Kioka, K. Yamamoto, T. Shouji, Y. Arima, Y. Okamoto, and H. Matsumoto, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 63 (2005).
- 9) N. Katada, T. Takeguchi, T. Suzuki, T. Fukushima, K. Inagaki, S. Tokunaga, H. Shimada, K. Sato, Y. Oumi, T. Sano, K. Segawa, K. Nakai, H. Shoji, P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Masuda, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo, T. Okuhara, T. Kanai, M. Niwa, M. Ogura, M. Matsukata, E. Kikuchi, N. Okazaki, M. Takahashi, A. Tada, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Higashio, M. Kamada, Y. Kioka, K. Yamamoto, T. Shouji, S. Satokawa, Y. Arima, Y. Okamoto, and H. Matsumoto, *Appl. Catal., A: Gen.*, **283**, 75 (2005).
- 10) 松橋博美, 片田直伸, 触媒, **48**, 464 (2006).
- 11) 片田直伸, ペトロテック, 印刷中.
- 12) K. Sato, Y. Nishimura, K. Honna, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *J. Catal.*, **200**, 288 (2001).
-

Introduction of Standardization Project of Catalyst Preparation (Ion Exchange of Zeolite)

Naonobu Katada

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University

A group study on standardization of the ion exchange method of mordenite and Y type zeolite is reviewed. Many researchers ion-exchanged to prepare H-form samples from Na-form, and they were characterized by various -really various- methods.

Keywords: Ion exchange, Reference catalyst, Dealumination, Mordenite, Y type zeolite