

ゼオライト水熱転換法による高耐久性ゼオライトの合成 および NH₃-SCR 触媒への応用

佐 野 庸 治*¹

Synthesis of Zeolite with High Durability using the Interzeolite Conversion Method and its Application to NH₃-SCR Catalyst

Tsuneji SANO

Small-pore zeolites composed of 8-membered ring windows are one of the most attractive structure series of zeolites. They exhibit high catalytic performance in the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia for purification of diesel emission and the light olefin production from methanol. As these processes are performed at high reaction temperatures in the presence of steam, however, an improvement in the thermal and hydrothermal resistance of zeolites is a critical issue for developing high-performance zeolite catalysts with high catalytic activity and selectivity. Here we report syntheses of phosphorus-modified small-pore zeolites with high thermal/hydrothermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence tetraalkylphosphonium cations as both organic structure directing and phosphorus modifying agents. We succeeded in synthesizing various phosphorus-modified small-pore zeolites with different framework structures and the phosphorus modification degree could be controlled. It was also found that the phosphorus-modified small-pore zeolite catalysts exhibited good catalytic durability and hydrothermal stability on NH₃-SCR process.

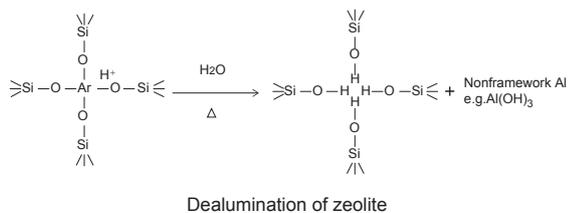
1. はじめに

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、石油改質及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文字のコードが与えられるが（例えば、faujasiteはFAU構造を有する）、2018年7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。

ところで最近、自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物 NO_x の浄化技術の一つとして、金属イオン交換ゼオライトがアンモニアによる NO_x 選択的触媒還元 (NH₃-SCR) 触媒として注目を集めている。しかし、排ガス中に含まれる高温の水蒸気 (ca.10%) 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

* 1 広島大学大学院工学研究科



壊されることがある。そのため、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。本稿では、「ゼオライトの脱アルミニウム挙動」及び「高耐久性ゼオライトの合成とそのNH₃-SCR触媒への応用」における筆者らの成果を概説する。

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、その物理化学的性質及び構造安定性に大きく影響を及ぼす脱アルミニウム挙動を 600°C・種々の水蒸気分圧 (10 ~ 100 kPa) 下で詳細に調べた²⁾。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。なお、四配位アルミニウム量は固体²⁷Al MAS NMR スペクトルにおける ca. 53 ppm ピークの積分強度から算出した。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。

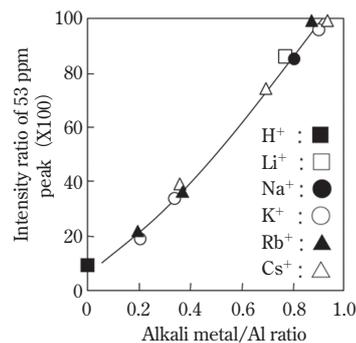


Fig. 1 Effect of various alkali metal cations on dealumination of MFI zeolite

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°C・13.5 時間) 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。

図から明らかの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。このゼオライトの脱アルミニウムに関与している橋かけ水酸基 Si(OH)Al のプロトンのモビリティについては、MFI ゼオライト膜 (Si/Al = 85) 及びシリカライト膜の Cole-Cole プロット解析により算出した伝導度の水蒸気分圧依存性より検討した³⁾。Fig. 2 から明らかのように、MFI 膜の伝導度は水蒸気分圧に大きく依存しその圧力の増大とともに大きくなった。一方、ゼオライト骨格構造中にアルミニウムを全く含まないシリカライト膜の伝導度は、水蒸気分圧に全く依存せず一定値を示した。このこと

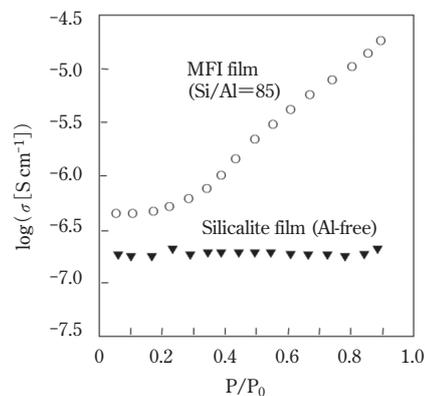


Fig. 2 Conductivity of MFI(Si/Al=85) and silicalite films at 25°C

は、伝導度の発現はゼオライト骨格構造中の四配位アルミニウムに起因していること、すなわち電荷不足を補う形でアルミニウムの近傍に存在する橋かけ水酸基のプロトンが伝導種であり、水蒸気雰囲気下では細孔内を比較的自由に動き回れることを示している。

以上の MFI ゼオライトの脱アルミニウム速度が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したという事実を説明するため、Fig. 3 のような脱アルミニウム機構を推定した⁴⁾。なお、水蒸気存在下では



の平衡は原系に片寄っており、ゼオライトのブレンステッド酸点に基づくプロトンは単独で存在し、細孔内を自由に動き回る触媒として作用している。また、A4 から A5 の過程が律速段階で、A1 から A4 まではすべて平衡と考えている。すなわち、

$$K_1 = [A2]/[A1][H^+]$$

$$K_2 = [A3]/[A2][H_2O]$$

$$K_3 = [A4]/[A3][H^+]$$

となる。よって、脱アルミニウムの速度式は次式で示される。

$$\begin{aligned} -dA/dt &= k'[A4][H_2O] \\ &= k'K_3[A3][H^+][H_2O] \\ &= k'K_2K_3[A2][H^+][H_2O]^2 \\ &= k'K_1K_2K_3[A1][H^+]^2[H_2O]^2 \end{aligned} \quad (4)$$

ここで [H⁺] は電荷のバランスを保つために骨格構造中の四配位アルミニウム濃度 [A1] とほぼ等しいと考えられ、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。このことはプロトンの数をゼロにすれば脱アルミニウムは進行しないことを示しているが、それでは固体酸触媒として機能しないことになる。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。

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

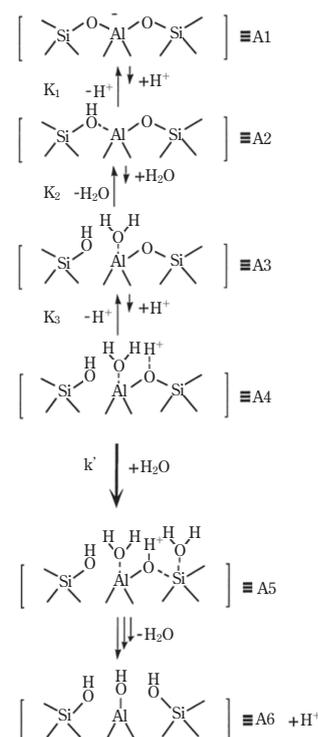


Fig. 3 Proposed dealumination mechanism of MFI zeolite in the presence of steam

研究に加え⁵⁾、Zones, Subotic 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⁶⁻⁸⁾、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いる。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られており⁹⁻¹¹⁾、その有用性が期待されている¹²⁾。

3.1. OSDA の影響

ゼオライト由来のナノパーツの構造は、ゼオライトの分解過程に大きく依存することは容易に類推できる。そこでまず、出発ゼオライト (FAU) の分解過程およびナノパーツの集積によるゼオライト骨格の再構築過程において、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た。N-OSDA にはテトラメチルアンモニウム水酸化物 (TMAOH)、テトラエチルアンモニウム水酸化

物 (TEAOH)、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物 (BTMAOH)、コリン水酸化物 (CholineOH)、N,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物 (TMAdaOH)、1,1-ジメチルピペリジニウム水酸化物 (DMPOH)、N,N-ジエチル-2,6-ジメチルピペリジニウム水酸化物 (DEDMPOH) および 1,4-ビス(1-アザビシクロ [2.2.2] オクタン) ブチル水酸化物 ([Dab-4](OH)₂)、P-OSDA にはテトラメチルホスホ

ニウム水酸化物 (TMPOH)、テトラエチルホスホニウム水酸化物 (TEPOH) およびテトラブチルホスホニウム水酸化物 (TBPOH) を用いた。Table 1 のように 12 員環 (*BEA, OFF, MEI)、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。最近、Corma らは、

Table 1 Zeolites obtained by interzeolite transformation of FAU using various OSDAs

Zeolite	Framework structure	Composite building unit (CBU)	Synthesis with N-OSDA		Synthesis with P-OSDA	
			N-OSDA	Temp. [°C]	P-OSDA	Temp. [°C]
Starting FAU (7.4×7.4 Å)		 sod  d6r				
*BEA (6.6×6.7 Å)		 mor  bea  mtw	TEAOH	140		
OFF (6.7×6.8 Å)		 d6r  can  gme  dsc	BTMAOH (+NaOH)	125		
MEI (6.7×6.8 Å)		 mei			TMPOH (+NaOH)	125
MFI (5.3×5.6 Å)		 mor  cas  mfi  mel			TBPOH (+NaOH)	170
CHA (3.8×3.8 Å)		 d6r  cha	BTMAOH TMAdaOH (+NaOH)	125 150	TEPOH (+NaOH)	150
LEV (3.6×4.8 Å)		 d6r  lev	CholineOH DMPOH (+NaOH)	125 170	TMPOH (+NaOH)	
AEI (3.8×3.8 Å)		 d6r	DEDMPOH (+NaOH)	150	TEPOH (+NaOH)	150
AFX (3.4×3.8 Å)		 d6r  gme  aft	[Dab-4](OH) ₂ (+NaOH)	140		
GIS (3.1×4.5 Å)		 gis  dcc			TMPOH (+NaOH)	125
RUT (3.1×4.5 Å)		 rte  rut	TMAOH	140		
MTN (3.1×4.5 Å)		 mtn	BTMAOH	170		

TEAOH を用いることで FAU-CHA ゼオライト水熱転換が進行することを見出した (TEAOH/SiO₂ 比 0.4)¹³⁾。筆者らが行った FAU-*BEA ゼオライト水熱転換では TEAOH/SiO₂ 比が 0.2 であったことを考えると、同一の OSDA を用いても水熱転換条件を最適化することにより既存とは異なる合成ルートを開拓可能であることを示している。なお、8員環構造を持つゼオライトは NH₃ による窒素酸化物 (NO_x) の選択的触媒還元 (NH₃-SCR) 触媒および低級オレフィン合成触媒への応用の観点から最近最も注目されているゼオライトである。

また、OSDA 無添加でのゼオライト水熱転換を試み、FAU からの *BEA, LEV および MAZ ゼオライトの合成にも成功した。得られた LEV ゼオライト結晶の TEM 写真には結晶内部に種結晶の一部と思われる粒子が観察され、EDX 分析により算出した結晶内部と外周部分の Si/Al 比の値には違いがあった。これらの結果は、得られた LEV ゼオライト結晶がコア-シェル構造を有していることを示しており、種結晶がゼオライト水熱転換中に新たなゼオライトの結晶成長の場となっていることを強く示している。FAU ゼオライト水熱転換において、OSDA フリー条件下でのゲル組成および合成温度は得られるゼオライトの種類にかかわらず非常に類似しており、種結晶表面での結晶成長に寄与しているナノパーツの一部は同じ構造をしていることを示唆している。この観点から、*BEA, LEV および MAZ ゼオライトの構成単位 (CBU) を比較すると、4員環から構成されるハシゴ状のユニットが共通していることに気付く。このことは出発ゼオライトと目的ゼオライトの構造類似性が極めて重要な要因であり、出発ゼオライトの分解により生成する局所的秩序構造を有するナノパーツが大きな役割を果たしていることを示している。ごく最近、Zones らも OSDA フリーでの FAU ゼオライト水熱転換による種々のゼオライト合成を報告しており、その中で種結晶から生成する構造ユニットと出発ゼオライトの界面での協奏効果が重要であると指摘している¹⁴⁾。

3.2. 2 種類の OSDA

8員環細孔 (ca. 4Å) を有する小細孔径ゼオライト (CHA, LEV, AEI および AFX) は、NH₃-SCR 触媒への応用が期待されており、その耐熱性/耐水熱性の向上を目指して骨格構造の高シリカ化やリン酸などを用いた種々の後処理が行われている。しかし、細孔径の小さなゼオライトでは、細孔内へのリン修飾剤の拡散が制限されるため、後処理によるリン修飾は必ずしも期待通りの効果を示さない。ゼオライト水熱転換法

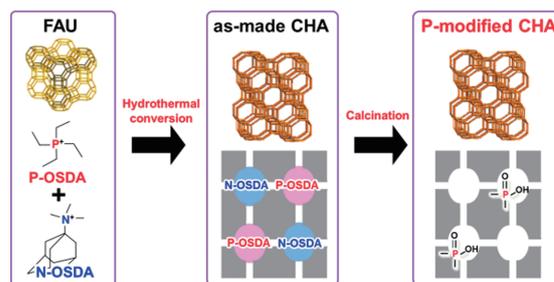


Fig. 4 Synthesis of phosphorus modified small pore zeolite by dual-template method with a mixture of N-OSDA and P-OSDA

ではこれらの小細孔ゼオライトは、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 成分混合系でも合成できる。Fig. 4 には TMA⁺ と TEP⁺ カチオンを用いたリン修飾 CHA ゼオライト合成の概念図を示す。ゼオライト細孔内に取り込まれた TMA⁺ カチオンは焼成により完全に除去される。一方、TEP⁺ カチオンは熱分解/酸化によりリン酸化合物種を生成し、これによりゼオライト骨格がリン修飾される。そこでこれらのリン修飾 CHA ゼオライトの耐熱性を評価するため、各温度 1 時間熱処理を行った後の XRD ピーク強度から相対結晶化度を算出した。耐熱試験結果及び 1050°C 熱処理後の XRD パターンを Fig. 5 (A) と (B) にそれぞれ示す。リン未修飾 CHA は焼成温度の増加に伴い相対結晶化度は減少し、1050°C で結晶構造は完全に崩壊した。一方リン修飾 CHA ゼオライトでは、P/Al 比の増加とともに CHA ゼオライトの耐熱性は著しく向上した。1050°C 熱処理後の XRD パターンからも P/Al 比が高いほど CHA ゼオライトに由来する回折ピークが明瞭に残存しており、耐熱性に優れていることが分かる。

Fig. 6 には CHA ゼオライトを含む各種リン修飾小細孔ゼオライトの耐熱性試験結果をまとめて示

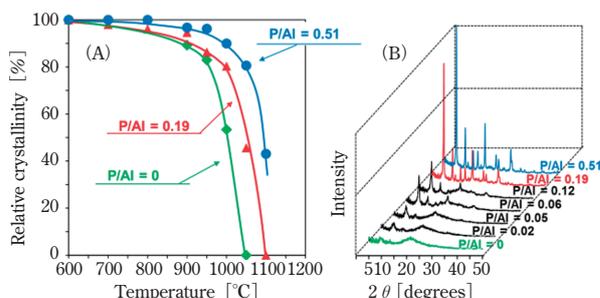


Fig. 5 (A) Relative crystallinity of CHA-zeolites with different P/Al ratios after calcination at various temperatures for 1 h. (B) XRD patterns of CHA zeolites with various P/Al ratios after calcination at 1050°C for 1 h

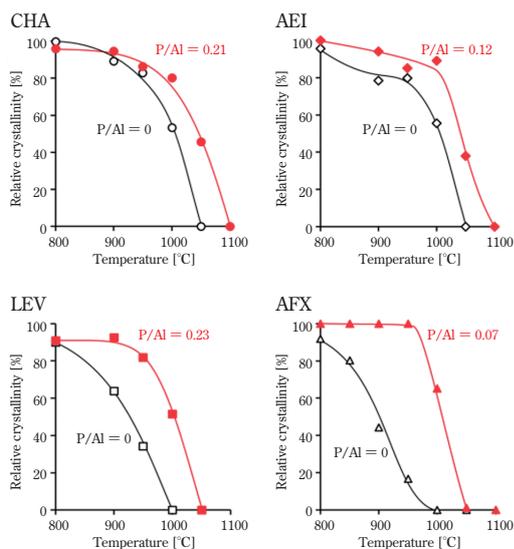


Fig. 6 Relative crystallinity of P-modified small pore zeolites with different P/Al ratios after calcination at various temperatures for 1 h

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℃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、TEP 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。

3.3. 異種金属導入

ゼオライト骨格構造への Al 以外の異種金属の導入は、酸性質などの物性制御の観点以外にも、合成の観点からも興味深い。すなわち、Al では形成が困難な構造ユニットの形成が促進されるため新規ゼオライトの合成にも繋がる¹⁹⁾。筆者らは Post-synthesis 法により調製した異種金属導入 FAU ゼオライト ([Al, M]-FAU, M:Fe, Ga, Ti, Sn) を原料に用いたゼオライト水熱転換により、異種金属導入 CHA ゼオライト ([Al, M]-CHA) の合成にも成功した^{20,21)}。

4. NH₃-SCR 触媒への応用

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 (CHA,

AEI, LEV) 触媒は、硝酸銅水溶液を用いて含浸法により調製した (1.5 wt%)。反応は、固定床流通式反応装置を用いて Cu 担持ゼオライト触媒 0.8 g、混合ガス組成を 200 ppm NO, 200 ppm NH₃, 10% O₂, 3% H₂O, バランス N₂ と定め、GHSV = 60,000 h⁻¹、反応温度 500-150℃の条件で行った。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℃で 1, 4 及び 8 時間処理した後の触媒についても活性を評価した。Fig. 7 には CHA 触媒における NO 転換率の温度依存性を示す。水熱処理を行わない場合、リン修飾にかかわらず、NO 転換率は 200℃から急激に増加し、それ以降の温度では 80%以上の高い値を維持した。また、水熱処理を行っても、リン修飾 CHA 触媒は 200℃以上の反応温度で NO 転換率 80%以上を維持しており、NH₃-SCR 触媒として優れた活性ならびに耐久性を持つことが確認できた。

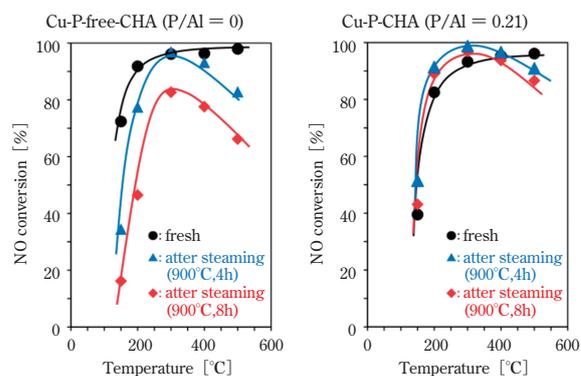


Fig. 7 Relationship between reaction temperature and NO conversion for Cu-P-free CHA and Cu-P-CHA catalysts before and after hydrothermal treatment at 900°C

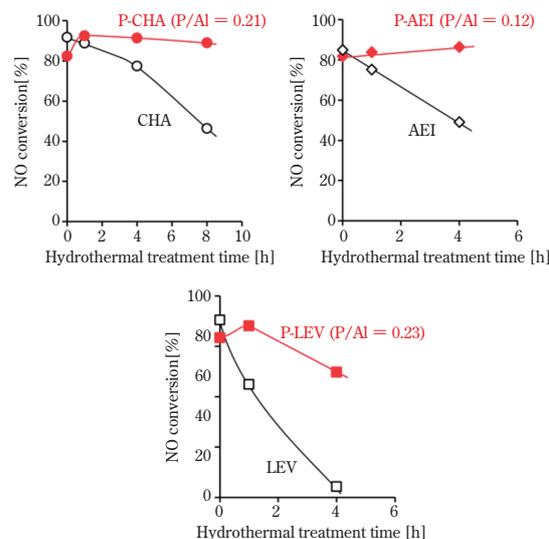


Fig. 8 NO conversion over Cu-loaded small pore zeolite catalysts at 200°C plotted against hydrothermal treatment at 900°C

Fig. 8にはCu担持ゼオライト (CHA, AEI, LEV) 触媒の反応温度 200°CでのNO転換率を水熱処理時間に対してプロットした結果を示す。図から明らかなように、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NO転換率は著しく低下した。CHA触媒では900°C・8h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。

次に、NH₃-SCR特性に及ぼすゼオライトのリン修飾度の影響を評価するため、骨格構造の異なるリン修飾ゼオライトのP/Al比に対して200°CでのNO転換率をプロットした (Fig. 9)。水熱処理前のNO転換率はゼオライトのP/Al比の増加とともに減少した。これは過度なリン修飾によってゼオライト骨格中のAlサイトが被覆され、活性なCu種がイオン交換されず有効な活性種を形成できなかったためと考えられる。一方、水熱処理後の触媒のNO転換率はP/Al比が0.1から0.4と限定された範囲で水熱処理前の値より向上し80%以上と高い値を示した。水熱処理後のNO転換率の向上は、リン修飾によって妨げられていたCu種のイオン交換サイトへの移動が水熱処理によって促進され、活性なCu種が形成されたためと考えられる。一方、過度にリン修飾されたゼオライトは、水熱処理後もそれほど良好なNO転換率を示さず、リン修飾小細孔ゼオライトが高い触媒耐久性を発揮するには、リン修飾度を最適な値に調節する必要があることを示している。

触媒の劣化要因を明らかにするため、反応前後の解

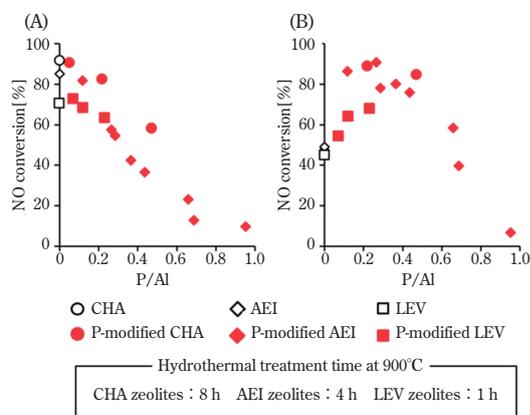


Fig. 9 Relationship between NO conversion and P/Al ratio of Cu-loaded zeolite catalysts (A) before and (B) after hydrothermal treatment

析を行った。Fig. 10には、反応後のCHA触媒 (P/Al = 0, 0.21) のXRDパターンを示す。リン未修飾CHA触媒ではピーク強度が大きく低下し結晶構造が崩壊していたが、リン修飾CHA触媒ではピーク強度に大きな変化は観察されず結晶構造を維持していた。すなわちリン修飾によりゼオライト骨格構造の安定性が向上し、厳しい水蒸気雰囲気下でもイオン交換サイトが安定に維持されていることを示している。

また、Fig. 11(A)にはAEIゼオライト触媒 (P/Al = 0, 0.12 および 0.69) の反応後の触媒の各種解析から算出した構造保持率を示す。これら構造保持率はそれぞれ、① XRD から算出した相対結晶化度、② N₂吸着測定から求めたマイクロ細孔容積および③ NMRから求めた骨格内四配位Al量を触媒反応前後で比較することでそれぞれ算出している。反応後のリン未修飾触媒 (P/Al = 0) の結晶性と細孔容積は著しく低下した。その²⁷Al MAS NMR スペクトルには0 ppmに骨格外六配位Alの存在が顕著に観察され、骨格Alに由来する構造保持率も低い値を示した。このことからリン未修飾の触媒では脱アルミニウムの進行によって、結晶構造や細孔特性が損なわれていることが分かる。一方、NH₃-SCRにおいて高耐久性を示したP/Al比0.12のAEIゼ

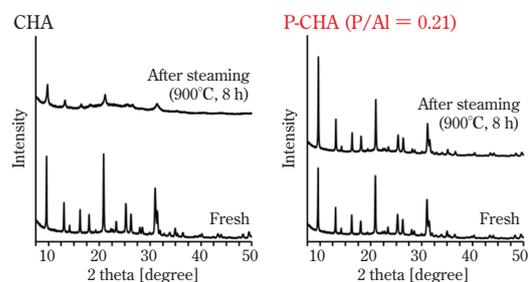


Fig.10 XRD patterns of Cu-loaded CHA catalysts (hydrothermally treated at 900°C for 8 h) after the NH₃-SCR of NO_x reaction

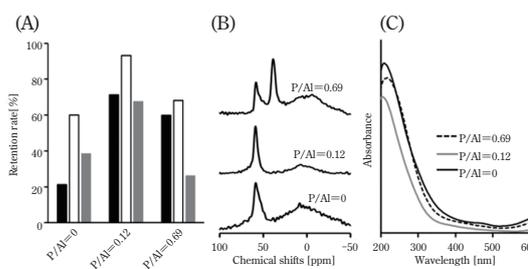


Fig.11 (A) Retention rate (black) relative crystallinity, (vacant square) relative pore volume and (gray) framework aluminum ratio, (B) ²⁷Al MAS NMR spectra and (C) UV-vis spectra of Cu-loaded AEI zeolite catalysts after hydrothermal treatment 900°C for 4 h

オライト触媒は、反応後も結晶性、細孔容積に加え、四配位 Al の残存率も高い水準を維持した。このことはリン修飾によって脱アルミニウムが抑制され、ゼオライトの骨格構造が保持されたことで高い浄化性能を示したことを示唆している。一方、過度にリン修飾された触媒である P/Al 比 0.69 の AEI ゼオライト触媒では、その結晶化度および細孔容積はリン修飾度の小さな触媒より低く、それに加えて骨格内四配位 Al 残存率は特に低い値を示した。これは、Fig. 11 (B) の ^{27}Al MAS NMR スペクトルからも明らかのように、リン含有量の多い AEI ゼオライト触媒には、反応後 58 ppm のゼオライト骨格中の四配位 Al および 0 ppm の骨格外六配位 Al の他に、38 ppm にリン酸化物と結合した Al 種²³⁾ (もしくは歪んだ 4 配位 Al) に帰属されるピークが現れているためである。本触媒がリンを多量に含んでいることを考慮すると、細孔内の過剰なリン種によって上述のリン酸化物と結合した Al 種の生成が誘発され、骨格 Al の脱離が進行し、触媒の安定性が失われることで構造崩壊を起こしたと考えられる。

Fig. 11 (C) に反応後の各触媒の UV-vis スペクトルを示す。構造崩壊が観察されたリン未修飾の触媒 (P/Al = 0) および過度にリン修飾を行った触媒 (P/Al = 0.69) では、300 ~ 400 nm に Cu 酸化物クラスターに帰属される吸収が観察された。その強度は構造崩壊を起こさなかった触媒 (P/Al = 0.12) と比較し大きかった。このことは、ゼオライト骨格の崩壊によって、骨格由来のイオン交換サイトに保持されていた Cu 種が触媒反応に適さない化学種に変化していることを示している。

以上の結果から、 NH_3 -SCR ゼオライト触媒の安定性は Cu 活性種をイオン交換により保持するゼオライト骨格、特に骨格 Al サイトの安定性に強く依存し、ホスホニウムカチオンを用い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。

5. 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。deNOx 触媒として期待されている小細孔 CHA 及び AEI ゼオライトにおいてホスホニウムカチオンを OSDA 及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。

謝 辞

なお、来年 3 月で定年退職を迎えるが、大学卒業後にゼオライト研究を始め、これまで 37 年間の長きに渡り研究を続けてこられたのは企業、特に東ソー(株)の研究者 (板橋慶治氏、福島利久氏、高光泰之氏、榎木祐介氏) のご支援があったためである。ここに心から感謝致します。

参考文献

- 1) International Zeolite Association Web site, <http://www.iza-online.org/>
- 2) 佐野庸治、近江靖則、ゼオライト, 19, 133 (2002)
- 3) 栗田聡、王正宝、佐野庸治、川上雄資、上松和義、佐藤峰夫、日化, 456 (1997)
- 4) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z.B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites*, 19, 80 (1997)
- 5) R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 127 (1948)
- 6) B. Subotić, L. Sekovanić, *J. Cryst. Growth*, 75, 561 (1986)
- 7) S.I. Zones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 3709 (1991)
- 8) R.K. Ahedi, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mater. Chem.*, 11, 2922 (2001)
- 9) 佐野庸治、触媒, 53, 392 (2011)
- 10) T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 56, 183 (2013)
- 11) 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
- 12) (a) M. Dusselier, M.E. Davis, *Chem. Rev.*, 118, 5265 (2018), (b) C. Li, M. Moliner, A. Corma, *Ange. Chem., Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201711422
- 13) N. Martin, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Commun.*, 51, 9965 (2015)
- 14) S. Goel, S.I. Zones, E. Iglesia, *Chem. Mater.*, 27, 2056 (2015)
- 15) Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, 223, 129 (2016)

- 16) Y. Kakiuchi, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Lett.*, 45, 122 (2016)
- 17) 津野地直、定金正洋、佐野庸治、触媒, 60, 44 (2018)
- 18) E. Mitani, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, 267, 192 (2018)
- 19) A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature*, 443, 845 (2006)
- 20) Y. Kunitake, T. Takata, Y. Yamasaki, N. Yamanaka, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, 215, 58 (2015)
- 21) T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, 246, 89 (2017)
- 22) T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, 3, 857 (2015)
- 23) H.E. van der Bij, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7406 (2015)

