

天然ゼオライトの表面改質による高機能化をめざして

建設・機械系（応用化学科） 小林 隆 夫

1. はじめに

ゼオライトとは $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 四面体を基本に構成され、構造中に直径0.3~1.2nm程度の空洞をもつ結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、天然のものと人工的に合成されたものがある。そのモデルの一例を図1に示す。

天然ゼオライトは、1756年にスウェーデンの鉱物学者F. A. F. Cronstedがアイスランドの玄武岩空洞中に美しい結晶として生成しているのを発見したのが最初であり、吹管を用いて加熱するとホウ砂球のようにふくれてほう沸し水蒸気を出すことから、ギリシャ語にちなんでzeolite(zeo=boil, lite=stone) - 沸騰する石 - と命名（日本では一般に沸石とも呼ばれている）されたものである¹⁾。

これら当初発見された天然ゼオライトは、分子ふるい作用等興味深い挙動や性質が注目されたが、火成岩中の少量の鉱物結晶ということで生産活動上での利用という面ではあまりに少量であり欠点であった。このため1940年頃から人工的にゼオライトを合成する試みが追求され、1949年にBarrerらがたまたま新しいタイプのゼオライト合成に成功するにおよびゼオライトの合成がブームともなり、次々と造られた合成ゼオライトの種類は20年前の資料でも150種におよぶことが指摘されており²⁾、工業的な触媒や吸着剤として広く普及利用されてきている。

一方、その後天然ゼオライトは火成岩中だけでなく堆積岩などにも広く分布し、多くの種類や埋蔵量があることも明らかになってきた。しかしながら、不純物の混入による純度の低さなどのため工業的活用には難点をもったままである。天然ゼオライトは現在まで世界的に40種近い存在が知られ、その埋蔵量は日本だけでも 10^{10} tオーダーという膨大な量が推計されている³⁾。

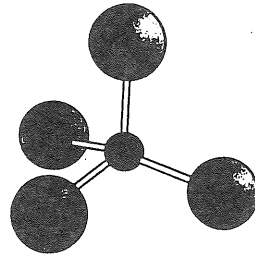
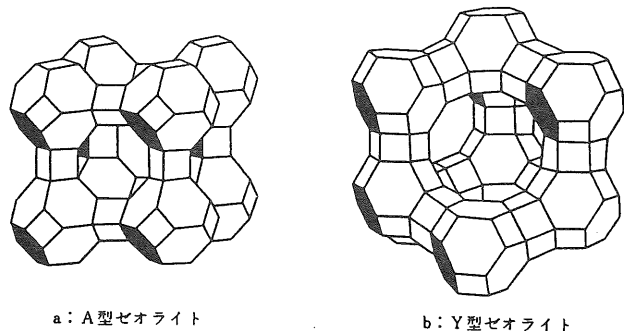


図1-1 SiO_4 の四面体、ゼオライトの基本単位
突は中心のSi原子は周囲の大きなO原子に取り囲まれて見えない。



a: A型ゼオライト

b: Y型ゼオライト

図1-2 多面体の結合様式

日本では、天然ゼオライトは北海道南西部から東北・北陸地方などの裏日本一帯のいわゆるグリーンタフ（緑色凝灰岩）地域に広く分布している（図2参照）。日本では年産約10万t活用されているといわれているが、その大部分は製紙用クレー、土壤改質剤、飼料添加剤など原材料を一次加工した程度の利用に限られている（表1参照）⁴⁾。

天然ゼオライトは、耐熱耐酸性ともに優れており、生産コストは非常に安価であることから未利用資源の開発だけでなくゼオライト本来の特性を生かした高度利用技術の開発が望まれている。

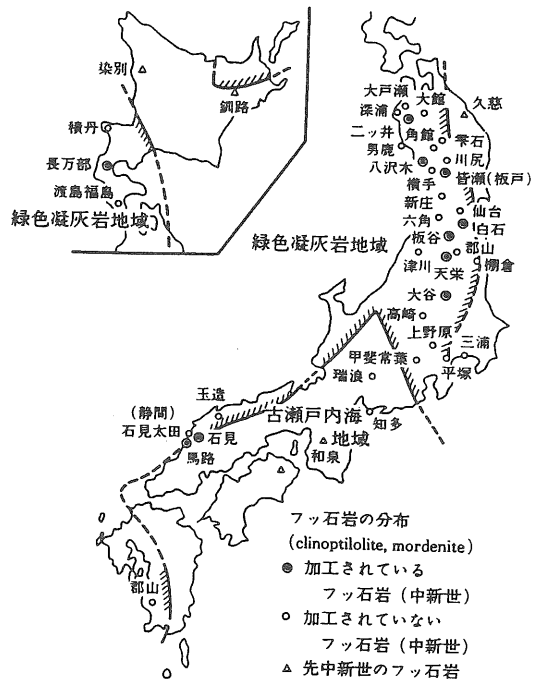


図2 国内の天然ゼオライトの産地¹⁶⁾

表1 ゼオライト岩の用途

利用しているおもな特性	加工の種類				
	無加工	一次加工		二次加工	
		乾燥・粉砕	分級	化学的処理	熱処理その他
物理的性質 (密度・硬度・色・その他)	・園芸用耕土 ・建築材		・製紙用充填剤 (SGW) ・農業用キャリアー ・洗剤混合剤 ・火薬用担体	・製紙用充填剤 (HIZ) ・プラスチック用充填剤	
吸着特性		・畜舎乾燥脱臭剤	・食品乾燥剤 ・肥料固結防止剤 ・冷蔵庫用脱臭剤		・酸素窒素分離装置 ・SO ₂ 回収装置 ・(超脱湿機)
イオン交換能		・土壤改良材	・養魚池水の浄化 ・原子燃料廃水処理 ・都市廃水処理 ・(鉱内廃水処理) ・(メッキ工場廃水処理)		
触媒作用				・水産加工用脱臭装置 ・(No. 用酸化触媒) ⇒ ・Tatorey 法プラント? ⇒	
その他複合的作用		・養豚・養鶏用飼料			

歌田実, 渡秀雄, 日本の鉱物資源 (岩尾・黒田編), p. 117, 共立出版 (1977) より

我々はこれまでゼオライトのもつ触媒および吸着機能に着目し、天然ゼオライトに種々の表面処理を施し、種々の酸触媒反応に対する触媒特性などについて検討してきた⁵⁾が、ここではこれまで得られた知見について報告する。

2. 実 験

酸触媒反応には、常圧固定床流通式反応装置を使用し、原料はマイクロフィードまたは0℃冷却の飽和器によって反応器に導入した。反応生成物の分析はガスクロマトグラフを使用した。また、キャラクタリゼーションとして表面積測定、X線回折測定および赤外線吸収スペクトルの測定を行った。ここで使用した天然ゼオライトは、長万部産(NZ-0)、余市産(NZ-Y)、松前産(NZ-M)、釧路産(NZ-K)、白沢産(NZ-S)、二ツ井産(NZ-F)および東北産(NZ-T)の7種である。表面処理は天然ゼオライトを1Nの酸あるいはアンモニウム塩水溶液に浸漬する方法によった。

3. 実験結果および考察

3.1 2-PAの脱水反応に対するアンモニウム塩処理効果

図3に、種々のアンモニウム塩溶液で処理(室温、24時間)したNZ-0触媒による2-PAの脱水反応の結果を示す。これより、未処理のNZ-0はほとんど活性を示さないが、アンモニウム塩で処理することによって高い触媒活性を示すことがわかった。また、反応生成物はプロピレンのみであった。これは、アンモニウム塩処理したNZ-0試料の表面に多数の酸点が形成され、脱水活性が著しく向上したためであると考えられる。また、いずれのアンモニウム塩処理試料においてもほぼ同一の処理効果がみられ、アンモニウム塩の種類による活性の著しい差異は認められなかった。

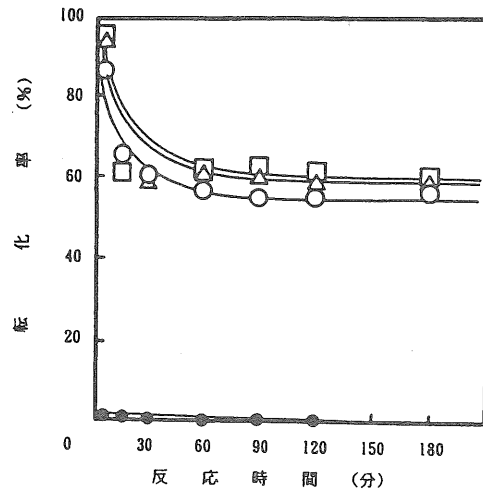


図3 種々のアンモニウム塩処理(浸漬法)したNZ-0触媒による2-PAの脱水反応
●: 未処理, ○: (NH₄)₂SO₄処理
□: NH₄Cl処理, △: NH₄NO₃処理

3.2 種々の酸触媒反応に対する硫酸アンモニウムによる処理効果

硫酸アンモニウム処理を施したNZ-0触媒による種々の酸触媒反応を行った結果を表2に示す。これより、いずれの酸触媒反応に対しても硫酸アンモニウム処理を施すことによってNZ-0触媒の活性は著しく向上した。とくに、未処理ではほとん

表2 種々の酸触媒反応に対する硫酸アンモニウム処理NZ-0の触媒活性

反応物	反応	反応温度(℃)	触媒量(g)	供給速度 x10 ⁻¹ (ml/min)	転化率(X)		活性増加比 (X ₁ /X ₀)
					未処理(X ₀)	処理(X ₁)	
トルエン	不均化	500	3.0	5.86	0.2	7.2	36.0
トルエン	アルキル化	500	3.0	5.86	13.0	26.0	2.0
α-キシレン	異性化 不均化 計	400	3.0	5.86	0.5	58.6	117.2
					0.2	4.8	24.0
					0.7	63.4	90.6
n-ヘキサン	分解	500	3.0	0.41	10.4	79.4	7.6
クメン	分解	400	2.0	5.86	2.8	89.2	31.9
2-PA	脱水	150	0.1	3.12	0.7	60.7	86.7

反応開始10分後

ど反応しない0-キシレンの異性化および2-PAの脱水反応では非常に高い活性向上が観察された。また固体酸触媒のブレンステッド酸点で特異的に進行するとされているクメンの分解反応についても31.9倍という高い活性増加が示された。これは、硫酸アンモニウム処理によってNZ-0表面のブレンステッド酸点が著しく増加したものと考えられる。また、強い酸性を必要とするトルエンの不均化反応やn-ヘキサンの分解反応でも高い活性増加を示すことより、発現する酸点は強い酸性を有しているものと考えられる。

3.3 産地の異なる天然ゼオライトの硫酸および硫酸アンモニウムによる処理効果

表3に、産地の異なる天然ゼオライトに硫酸および硫酸アンモニウム処理を施してクメンの分解反応を行った結果を示す。これより、いずれの産地の天然ゼオライトにおいても表面処理を施すことによって活性が著しく向上した。とくに、NZ-0触媒では処理後の活性増加率、転化率とも非常に高い値となり、未処理でも高い活性を示すNZ-SやNZ-Tとともに、工業用のシリカアルミナ(S. A.)および合成ゼオライト触媒(HY, USY)に匹敵する高い触媒活性を示した。

表3 クメンの分解反応に対する種々の天然ゼオライト触媒の硫酸および硫酸アンモニウムによる処理効果

触 媒	転化率 (%) ¹⁾				
	未処理(X_0)	処理(X_1)		活性増加比 (X_0/X_1)	
		1N-H ₂ SO ₄	1N-(NH ₄) ₂ SO ₄	1N-H ₂ SO ₄	1N-(NH ₄) ₂ SO ₄
NZ-0	2.8	87.0	89.2	31.1	31.9
NZ-Y	9.4	48.3	76.7	5.1	8.2
NZ-W	2.9	19.6	50.4	6.8	17.4
NZ-K	7.8	40.8	47.0	5.2	6.0
NZ-S	14.2	78.4	96.1	5.5	6.8
NZ-F	1.8	17.3	42.9	9.6	23.8
NZ-T	43.4	98.3	91.2	2.3	2.1
SA	91.3	—	—	—	—
HY	94.7	—	—	—	—
USY	94.0	—	—	—	—

反応温度400°C, W/F=0.58g·hr/ml, 1) 10分後

3.4 天然ゼオライトの表面処理による表面積および結晶構造への影響

産地の異なる天然ゼオライトの活性に違いを生ずる要因をさぐる一環として、各種試料の表面積測定を行った。未処理、硫酸処理および硫酸アンモニウム処理したものを産地毎に整理したものが図4である。いずれの産地の天然ゼオライトについても未処理のものに比べて硫酸処理および硫酸アンモニウム処理した試料の方が表面積が大きくなっている。これは、第1に天然ゼオライトを硫酸および硫酸アンモニウムで浸漬処理することにより、試料中に混入している不純物が溶出し、単位重量当たりのゼオライト含有量が相対的に増加することによるものと考えられる。また、第2は処理によってゼオライトの細孔入口を塞いでいた不純物が除去されることによって有効表面積が拡大することが考えられる。あるいは、その双方が並行して起こっているものと考えられる。

図5に、硫酸アンモニウム処理による天然ゼオライト触媒の表面積とクメンの分解反応活性を各産地毎に比較した結果を示す。これより、表面積が大きいほど活性が高くなっており、これは触媒活性が触媒表面上にできる活性点の数に依存していることを示しているものと考えられる。同じ処理方法であるにもかかわらず産地によって触媒活性に違いを生ずる原因は、含まれる天然ゼオライトの種類によるかもしれないが、この処理後の表面積および純度の違いによるものと考えられる。

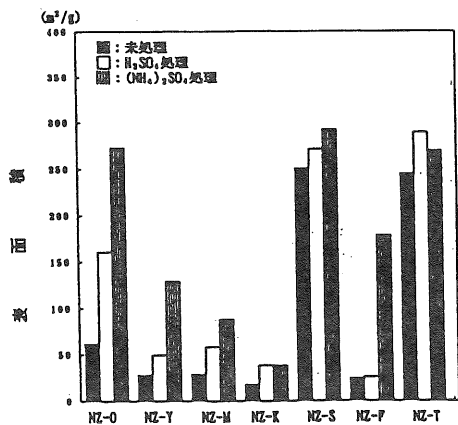


図4 未処理、硫酸処理および硫酸アンモニウム処理による種々の天然ゼオライトの表面積

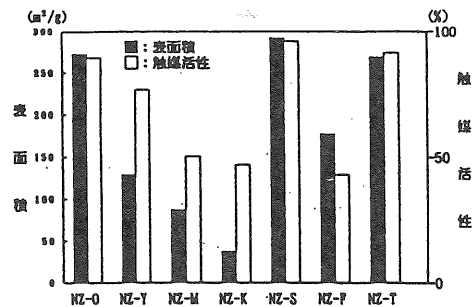


図5 硫酸アンモニウム処理による種々の天然ゼオライトの表面積およびクメンの分解活性

つぎに、硫酸および硫酸アンモニウム処理によるNZ-0触媒の構造変化をX線回折法で検討した。その結果、図6に示されるように未処理、硫酸処理および硫酸アンモニウム処理後のNZ-0では、部分的にわずかな違いが観察されるものの、ほぼ同一のXRDパターンを示した。このことから硫酸処理および硫酸アンモニウム処理によるNZ-0触媒の結晶構造には大きな変化は起こらないものと考えられる。

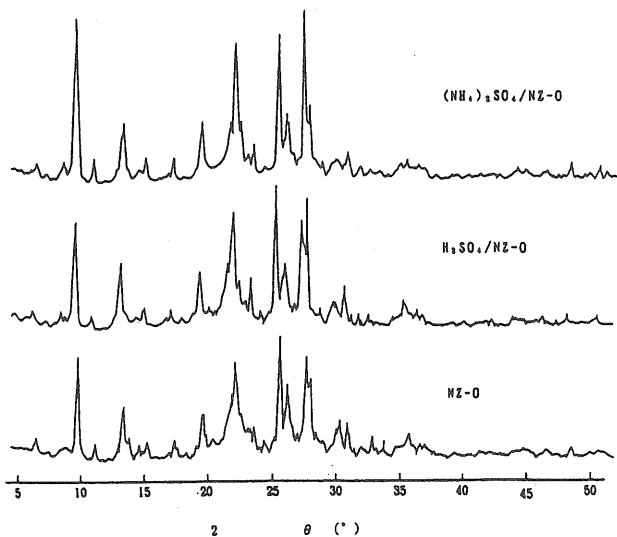


図6 未処理、硫酸処理および硫酸アンモニウム処理NZ-0試料のXRDパターン

3.5 アンモニアおよびピリジン吸着によるIRスペクトル測定

天然ゼオライトに酸およびアンモニウム塩処理を施すことにより、ブレンステッド酸点が発現していることを確認するため、アンモニア吸着による赤外線吸収(IR)スペクトルを測定した結果を図7に示す。この結果、硫酸および硫酸アンモニウム処理試料では、未処理試料には見られないアンモニウムイオン(NH₄⁺)に基づく1450cm⁻¹近傍の吸収スペクトルが観察され、ブレンステッド酸点が発現していることが確認された。

また、発現した酸点が強い酸性をも有していることは、トルエンの不均化反応やn-ヘキサン分解反応における著しい活性向上の結果から十分予想できるものであるが、その確認のためにアンモニアよりも弱い塩基であり強い酸点にしか吸着しないピリジン吸着によるIRスペクトルの測定を行った結果を図8に示す。ピリジンを酸点に吸着させるとそのIRスペクトルは、酸点がブレンステッド酸点ならば1545cm⁻¹付近に、ルイス酸点ならば1440

cm⁻¹付近に現れ、1485cm⁻¹付近にこの2つの吸収が重なり合ったスペクトルが出現するが、図8の結果はこれを証明しており、未処理試料に見られない強い酸点の吸収が酸およびアンモニウム塩処理試料において新たに発現していることが確認できた。

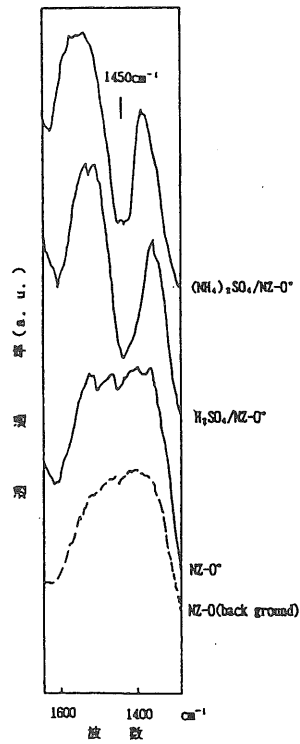


図7 アンモニア吸着による未処理、硫酸処理および硫酸アンモニウム処理NZ-0試料のIRスペクトル

*室温でアンモニア吸着後200℃で真空排気

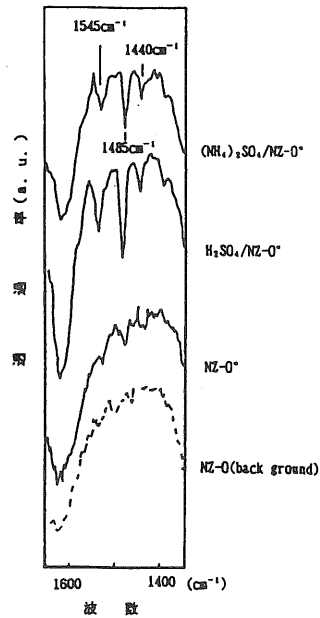


図8 ピリジン吸着による未処理、硫酸処理および硫酸アンモニウム処理NZ-0試料のIRスペクトル

*室温でアンモニア吸着後200℃で真空排気

4. まとめ

天然ゼオライトに酸およびアンモニウム塩処理を施すことによって、ブレンステッド酸点の形成とゼオライトの純度を向上させ、酸触媒反応における触媒活性を著しく向上させることができた。表面改質の方法をさらに工夫・改善し、酸触媒反応におけるコーキングを制御して失活を抑制できれば、天然ゼオライトの高機能化による有効利用法がさらに開発できるものと考えられる。

5. 文献

- 1) 小泉光恵, 化学と工業, Vol. 38, No. 11, 818-821(1985).
- 2) 小川政英, 化学技術誌MOL, p. 22(1985).
- 3) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 講談社, p. 55(1987).
- 4) 湊 秀雄, 化学と工業, Vol. 38, No11, 838-840(1985).
- 5) 杉岡, 中田, 小林, 上道, 吉田, 佐藤, 北海道応用地学合同研究会論文集, p159(1992).