室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

天然ゼオライトの表面改質による高活性触媒への変換

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-03-04
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 小林, 隆夫, 中田, 由貴子, 上道, 芳夫, 杉岡, 正敏
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/603

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

天然ゼオライトの表面改質による高活性触媒への変換

その他（別言語等）のタイトル	Transformation of Natural Zeolites into Highly Active Catalysts by Surface Modifications
著者	小林　隆夫，中田　由貴子，上道　芳夫，杉岡　正敏
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	44
ページ	39-56
発行年	1994-11-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/603

天然ゼオライトの表面改質による高活性触媒への変換

小林　隆夫，中田由貴子，上道　芳夫，杉岡　正敏

Transformation of Natural Zeolites into Highly Active Catalysts by Surface Modifications

Takao KOBAYASHI, Yukiko NAKATA, Yoshio UEMICHI and Masatoshi SUGIOKA

Abstract

Natural zeolites were modified with 1～5N of mineral acid (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) and ammonium salt ($(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4F) aqueous solutions followed by calcination at 500°C and their catalytic activities for various acid-catalyzed reaction such as dehydration of 2-propanol, cracking of cumene and n-hexane, disproportionation and alkylation of toluene, conversion of methanol, etc. were investigated by use of fixed bed flow reactor. It was revealed that the catalytic activities of natural zeolites for these acid-catalyzed reactions were remarkably enhanced by the modification with these acid and ammonium salt solutions. The cause of enhancement of catalytic activities of natural zeolites by modification with these acid and ammonium salt aqueous solutions was supposed to be due to the increase of surface acidity of natural zeolites by these pretreatments.

It can be concluded that there is a possibility of usage of modified natural zeolites as highly active catalysts for various hydrocarbon conversions instead of synthetic zeolites.

1．緒　　言

天然ゼオライトとは，主に堆積岩中より産出するアルミノケイ酸塩の総称である。ゼオライトは，ケイ素やアルミニウムなど地殻に最もありふれた元素を主成分とし，低温低圧条件下で生成するため，天然に比較的多く産出するものである。また，わずかな物理化学的条件の違いによって結晶構造と化学組成が異なるため現在まで約40種の天然ゼオライトの存在が知られている[1)2)]。日本にもモルデナイトおよびクリノプチロライトを主成分とするゼオライト鉱床があるが[3)]，その大部分は北海道から東北・北陸山陰地方の日本海側にかけて広がる緑色凝灰岩地域（グリーンタフ）に集中しており，ゼオライト含有率50％以上のゼオライト岩は，116～232×10^{10} t という膨大な埋蔵量が計算されている。

天然ゼオライトは，現在，東北，北海道を中心として月産6000～7000 t が採掘・販売されているが，その大部分は製紙用フィラー，土壌改質剤，飼料添加剤など原材料を一次加工した程度の簡

易的な面での利用に限られている。天然ゼオライトは，耐熱性，耐酸性ともに合成ゼオライトより優れており，経済的にも非常に安価であるため，今後，天然ゼオライトの利用，開発に関しては，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[4]。

著者らは，ゼオライトのもつ触媒機能に着目し，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について検討した。

2．実　　験

2.1　実験装置および方法

(1)　触媒活性試験

実験には，ヘリウムまたは窒素をキャリヤーガスとする通常の常圧固定床流通式反応装置を使用した。本研究で採用した酸触媒反応は，2-プロパノール（以下2-PA と略記，反応温度150°C）の脱水，トルエンの不均化およびメタノールによるアルキル化（反応温度500°C），O-キシレンの異性化および不均化（反応温度400°C），クメン（反応温度400°C）および n-ヘキサン（反応温度500°C）の分解，メタノールの転化（反応温度400°C）である。原料は，マイクロフィーダまたは0°C に冷却した飽和器にキャリヤーガスを流通させ，反応器に導入した。反応生成物の分析にはガスクロマトグラフを使用した。

(2)　表面積測定

(3)　x 線解析

(4)　吸着アンモニアおよびピリジンの赤外線吸収スペクトルの測定

2.2　使用天然ゼオライトの種類と表面処理

本報で使用した天然ゼオライトは，長万部産（以下 NZ-O と略記），余市産（以下 NZ-Y と略記），松前産（以下 NZ-M と略記），釧路産（以下 NZ-K と略記），白沢産（以下 NZ-S と略記），二ツ井産（以下 NZ-F と略記），東北産（以下 NZ-T と略記）の 7 種である。

天然ゼオライトのアンモニウム塩処理および酸処理は，(a)還流法と(b)浸漬法を用いて行った。

(a)　還流法：アンモニウム塩または酸溶液1 l 中に天然ゼオライト5 g を入れ，100°C で 3 時間加熱還流した。

(b)　浸漬法：アンモニウム塩または酸溶液200 ml 中に天然ゼオライト5 g あるいは10 g を入れ，浸漬処理した。浸漬時間および浸漬温度を種々変化させた。

いずれの天然ゼオライトも，処理後蒸留水を用いて充分洗浄し，120°C で乾燥後，500°C で 3 時間焼成した後使用した。

触媒調製に使用した試薬および反応原料は，いずれも市販の特級試薬を使用した。

3．実験結果および考察

3.1　天然ゼオライトへのアンモニウム塩および酸による処理効果

図1に，還流法を用いて1N の種々のアンモニウム塩で3時間処理を行った NZ-O 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-O 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-O 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結果であると考えられる[5]。また，塩化アンモニウム，硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウム処理では，いずれの試料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。

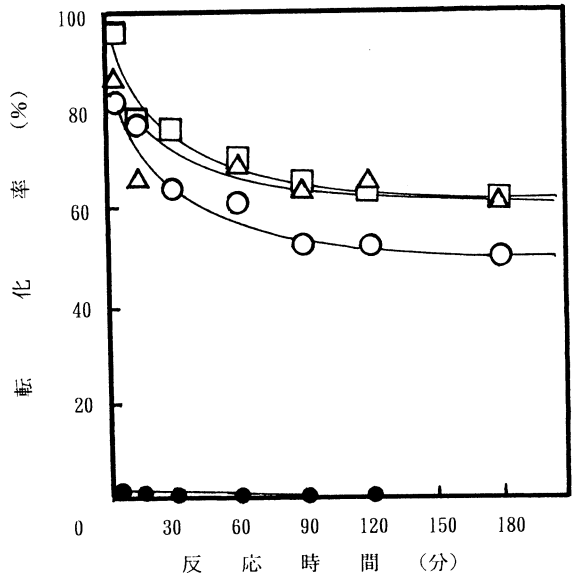

図1　種々のアンモニウム塩処理（還流法）した NZ-O 触媒による 2-PA の脱水反応
●：未処理，○：$(NH_4)_2SO_4$ 処理
□：NH_4Cl 処理，△：NH_4NO_3 処理

図2に，浸漬法を用いて種々のアンモニウム塩水溶液で処理（室温，24時間）を行った NZ-O 触媒による2-PA の脱水反応の結果を示す。これより，還流処理の場合と同様に浸漬処理を行っても NZ-O は2-PA の脱水反応に対して高活性な触媒となることがわかった。また，この場合においてもアンモニウム塩の種類による処理効果の差異はほとんど認められなかった。この結果は，これらのアンモニウム塩処理による触媒活性の向上は塩素イオン，硝酸イオンおよび硫酸イオンなどのアニオンの影響をほとんど受けないことを示している。

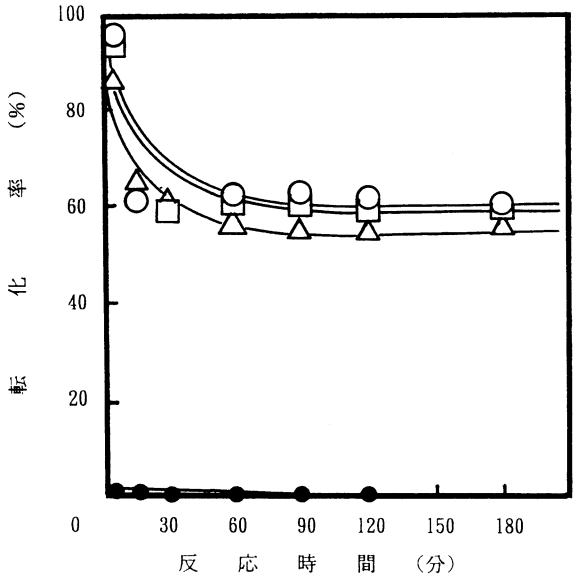

図 2　種々のアンモニウム塩処理（浸漬法）した NZ-O 触媒による 2-PA の脱水反応
●：未処理，○：$(NH_4)_2SO_4$ 処理
□：NH_4Cl 処理，△：NH_4NO_3 処理

以上の結果をまとめたものを表 1 に示す。表 1 には，アンモニウム塩処理した NZ-O による2-PA の脱水反応の10分後の転化率および処理前後の活性増加率を示した。これより，NZ-O をアンモニウム塩処理すると触媒活性が未処理のものと比べて約80～100倍向上することがわかる。また，

表 1　種々のアンモニウム塩で処理した NZ-O 触媒の2-PA の脱水反応に対する触媒活性

処理法	触　　媒	転化率(%)	活性増加比
未処理	NZ-O	0.7	
(a)還流法	$(NH_4)_2SO_4$/NZ-O	63.8	91.1
	NH_4NO_3/NZ-O	64.0	91.4
	NH_4Cl/NZ-O	75.9	108.4
(b)浸漬法	$(NH_4)_2SO_4$/NZ-O	60.7	86.7
	NH_4NO_3/NZ-O	58.6	83.7
	NH_4Cl/NZ-O	60.5	86.4

処理に用いたアンモニウム塩水溶液の濃度はいずれも1N

還流法では塩化アンモニウム処理が高い処理効果を示し，浸漬法では硫酸アンモニウム処理が最も高い処理効果を示した。また，いずれのアンモニウム塩処理についても還流法と浸漬法では初期活性に著しい差異は認められず，経時変化についても図 1，図 2 に示すように反応初期にわず

かに活性低下が観察されるが，その後はほぼ一定の活性を示すことがわかった。さらに，浸漬法と還流法を比較すると，浸漬処理は還流法と異なり，特殊な器具などを必要とせず，天然ゼオライトを処理溶液に所定の時間浸漬させるのみで高い活性が発現する簡便な方法であることがわかる。よって，以後の実験における天然ゼオライトの表面処理は浸漬法で行った。

図3に，NZ-Oを用いた2-PAの脱水反応における種々の濃度のアンモニウム塩水溶液による処理効果を示す。これより，0.5N以上のアンモニウム塩水溶液の濃度変化による活性への大きな影響はみられず，0.5N前後の低濃度でも充分な処理効果を得られることが明らかとなった。

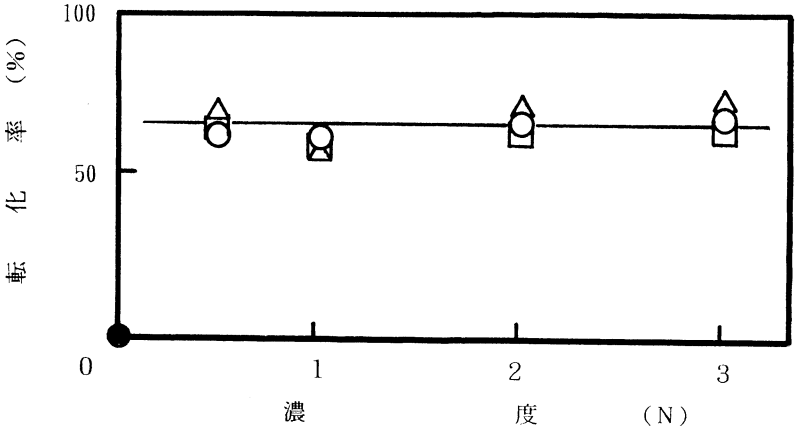

図3　2-PAの脱水反応に対するアンモニウム塩処理濃度による影響
●：未処理，○：$(NH_4)_2SO_4$ 処理，□：NH_4Cl 処理，△：NH_4NO_3 処理

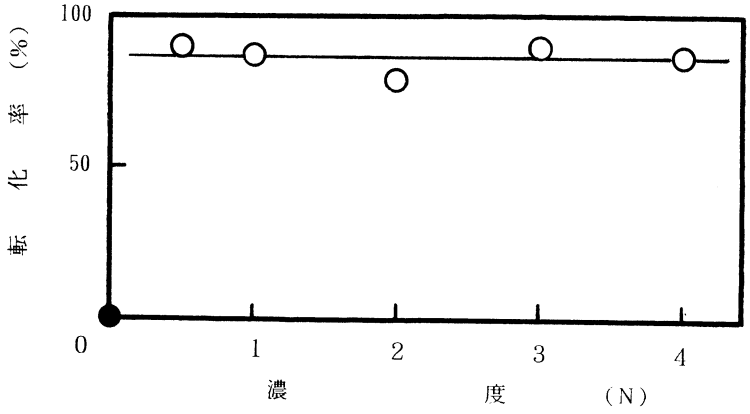

図4　クメンの分解反応に対する硫酸処理濃度による影響
●：未処理，○：H_2SO_4 処理

図4に，NZ-Oを用いたクメンの分解反応における種々の濃度の硫酸溶液による処理効果を示す。この結果，酸処理においてもアンモニウム塩処理同様，処理溶液の濃度の違いによる活性への大きな影響は観察されず，低濃度でも充分な処理効果を得られることが明らかとなった。

3.2 種々の酸触媒反応に対するアンモニウム塩の処理効果

硫酸アンモニウム処理を施したNZ-O触媒により種々の酸触媒反応を行った結果を表2に示す。表2の結果は，反応開始10分後のデータである。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-O触媒の活性は著しく向上した。とくに，未処理ではほとんど反応しないO-キシレンの異性化や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率を示すことより，硫酸アンモニウム処理によってNZ-O表面のブレンステッド酸点が著しく増加するものと考えられる[6]。また，強い酸性を必要とするトルエンの不均化反応においても，処理後の活性は未処理のときに比べて36倍の活性増加が観察された。さらに，n-ヘキサンの分解反応では，反応初期においてはオレフィンの生成が主であるが，反応時間とともにオレフィンが減少しパラフィンの生成が増加した。これは，反応初期には触媒活性が高いが，同時に多量の炭素質が析出し，それに伴って生成する水素によってオレフィンが水素化されてパラフィンに変化するためであろうと考えられる。

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-Oの触媒活性

反応物	反応	反応温度 (℃)	触媒量 (g)	供給速度 $\times 10^{-2}$ (ml/min)	転化率(%) 未処理 (X_o)	転化率(%) 処理 (X_t)	活性増加比 (X_t/X_o)
トルエン	不均化	500	3.0	5.66	0.2	7.2	36.0
トルエン	アルキル化	500	3.0	5.66	13.0	26.0	2.0
o-キシレン	異性化	400	3.0	5.66	0.5	58.6	117.2
	不均化				0.2	4.8	24.0
	計				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	5.66	2.8	89.2	31.9
2-PA	脱水	150	0.1	3.12	0.7	60.7	86.7

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の処理効果

表3に，7つの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。

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]			活性増加比 (X_0/X_t)	
	未処理(X_0)	処理(X_t)			
		1N-H_2SO_4	1N-$(NH_4)_2SO_4$	1N-H_2SO_4	1N-$(NH_4)_2SO_4$
NZ-O	2.8	87.0	89.2	31.1	31.9
NZ-Y	9.4	48.3	76.7	5.1	8.2
NZ-M	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＝0.58 g•hr/ml，　1) 10分後

これより，いずれの産地の天然ゼオライトにおいても硫酸および硫酸アンモニウム処理を施すことによって活性が著しく向上した。特に，NZ-O 触媒は処理後の活性増加率，転化率とも非常に高い値となり，未処理段階から一定の高い活性がある 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）と同程度の値を示した。なお，このように産地によって処理後の活性が異なるのは，これらの天然ゼオライトの純度が産地によって異なるためと考えられる。

以上の結果より，硫酸および硫酸アンモニウム処理は，天然ゼオライトの触媒活性の向上に非常に有効な手段であることが明らかとなった。

3.4　メタノール転化反応における表面処理と触媒寿命

図 5 に，NZ-O を用いて硫酸および硫酸アンモニウム処理によるメタノールの転化反応を行った結果を示す。反応条件は，反応温度400°C，触媒量1.0 g，キャリヤガス流速20 ml/min であり，メタノールはマイクロフィーダ (0.0532 ml/min) により供給した。この結果，硫酸および硫酸アンモニウム処理した NZ-O 触媒は，反応初期において多量の C_1～C_4 の低級炭化水素を生成し，その触媒活性は未処理のものに比べて数十倍向上することが明らかとなった。しかしながら，その活性は反応の進行とともに急激に減少してしまう。これは，反応の進行とともに触媒表面に炭素質が析出し，触媒表面上の活性点を覆ってしまうためと考えられる。

この実験の目的は，メタノールから炭化水素を生成するとともにその触媒寿命を長くすることにあるので，表面処理による触媒寿命への影響をみるために W/F 等実験条件を変えて行った。その結果を図 6 に示す（触媒は NZ-O)。反応条件は，反応温度400°C，触媒量0.5 g，キャリヤガス流速10 ml/min であり，メタノールは0°C に冷却した飽和器に入れてキャリヤガス流路途中にセッ

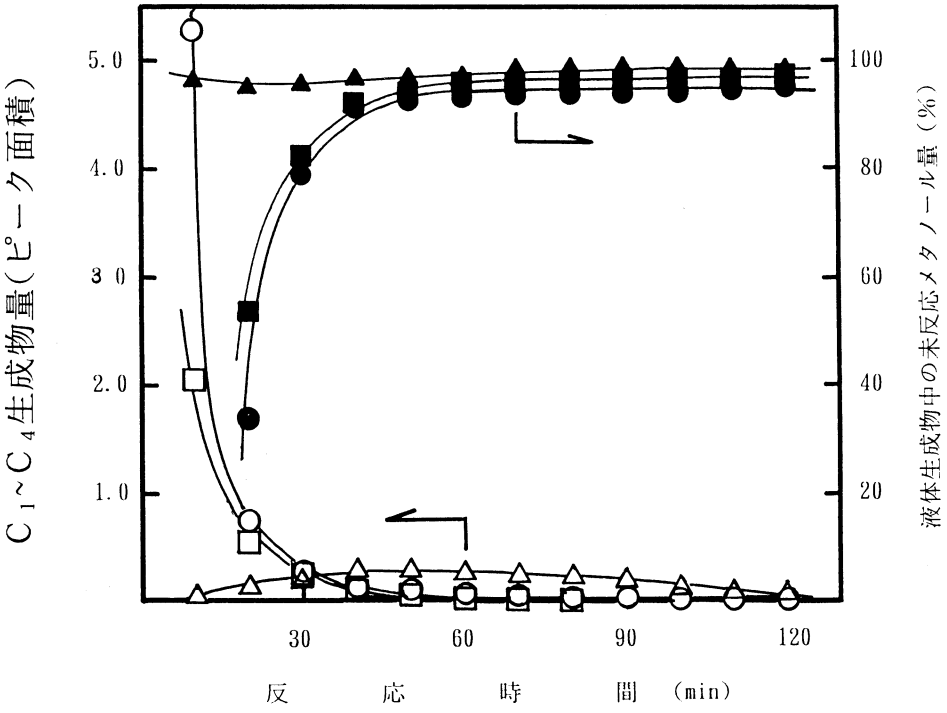

図 5 硫酸および硫酸アンモニウム処理 NZ-O 触媒によるメタノールの転化反応に対する活性
△：未処理，○：1N-$(NH_4)_2SO_4$ 処理，□：1N-H_2SO_4 処理
▲，●，■：各触媒反応での未反応メタノール量
反応温度：400℃

トし供給した。図 6 で，硫酸および硫酸アンモニウム処理した NZ-O 触媒の活性が未処理の NZ-O の 2 倍程度しかないようにみえるが，これは反応開始後240分あたりまでの硫酸および硫酸アンモニウム処理 NZ-O の転化率がほぼ100%となっているためと考えられる。また，未処理 NZ-O の活性が反応開始後一定時間徐々に上昇し，反応中間体である生成 $(CH_3)_2O$ 量が反応初期から減少した後再び上昇しているが，これは反応途中に供給メタノールもしくは反応生成物の水が何らかの原因で NZ-O 表面に酸点を発現させていることを示しているものと思われる。しかし，この現象は NZ-O に特有のもので，他の産地の天然ゼオライトにはみられないものである。何故 NZ-O だけが特異な挙動を示すのか原因は今のところよくわからない。図 6 において，硫酸および硫酸アンモニウム処理試料とも反応中間体であるジメチルエーテル（$(CH_3)_2O$）が生成し始めると活性は急速に落ちてしまうので，ここでは便宜的に生成炭化水素中に占める $(CH_3)_2O$ の割合が20%前後になった時点を触媒寿命と仮定して表面処理による影響をみた。

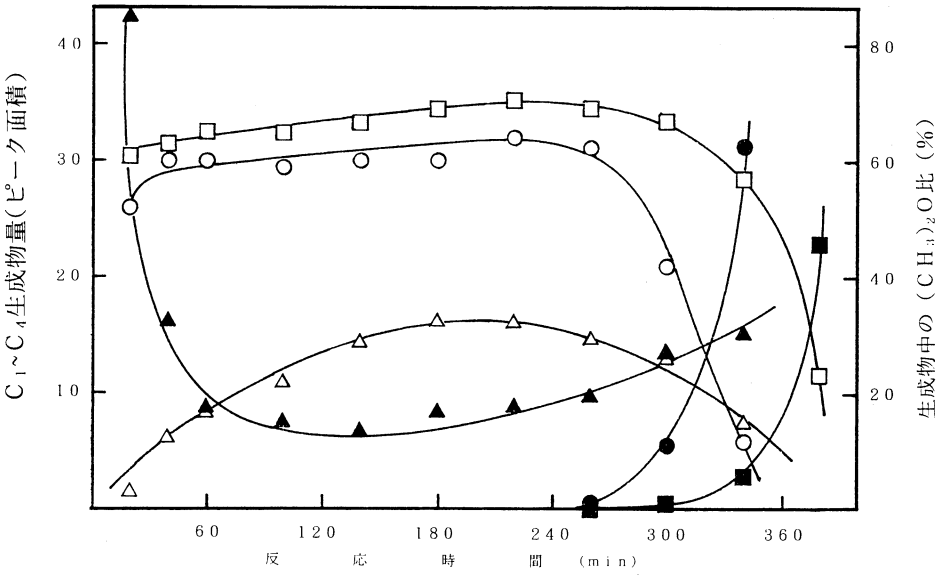

図 6　硫酸および硫酸アンモニウム処理 NZ-O 触媒によるメタノールの転化反応における活性と寿命
△：未処理，○：1N-$(NH_4)_2SO_4$処理，□：1N-H_2SO_4処理
▲，●，■：各触媒反応での生成物中の$(CH_3)_2O$量
反応温度：400℃

表 4 に，NZ-O の表面処理方法を種々変えて実験を行い，触媒寿命への影響などをみた結果を示す。これより，NZ-O を種々の酸あるいはアンモニウム塩溶液により表面処理することにより，未処理の NZ-O に比べて活性・寿命とも大きく向上することが明らかになった。また，表面処理の溶液・方法によって C_1～C_4 生成物の組成比および寿命に違いがあることも明らかとなった。最も触媒寿命が長かったのは，酸処理後短時間アルカリに接触させた触媒であった。このことは，失活の原因となる強酸点上での炭素質の急激な析出がアルカリ処理によって抑制されることを示しているものと思われる。したがって，天然ゼオライトの表面改質にあたっては，適度に酸強度と酸量を制御してやることが重要であり，このことができれば高活性で寿命の長い触媒を調製することが可能であると考えられる。

表 4　種々の表面処理 NZ-O 触媒によるメタノールの転化反応に対する生成物組成と触媒寿命

処　理	生成物組成 (%)[1]						寿命(min)
	C_1	C_2	C_3	C_4	$(CH_3)_2O$	C_1～C_4量(面積)	
未処理	16.6	25.9	5.5	37.9	14.1	8.4	20
HCl[2]	9.3	40.4	26.1	24.1		31.2	320
H_2SO_4[3]	9.0	42.0	25.9	22.1		32.4	360
$(NH_4)_2SO_4$[4]	14.3	41.0	14.4	19.1		29.7	310
H_3PO_4[5]	8.1	42.3	24.1	25.6		26.5	500
NH_4F[6]	11.0	39.5	22.8	26.7		28.6	430
HCl[7]	17.7	52.2	14.3	15.9		—	200
HCl[8]	6.3	28.0	36.1	29.7		29.9	460
HCl＋NaOH[9]	4.1	23.8	13.2	58.2		28.5	780

反応温度：400℃

1)　反応開始 1 時間後のデータ
2)　1N-HCl 溶液200 ml に NZ-O，10 g を室温で24時間浸漬後水洗・乾燥し500℃，3 時間焼成した
3)　1N-H_2SO_4 溶液200 ml に NZ-O，10 g を室温で24時間浸漬後水洗・乾燥し500℃，3 時間焼成した
4)　1N-$(NH_4)_2SO_4$ 溶液200 ml に NZ-O，10 g を室温で24時間浸漬後水洗・乾燥し500℃，3 時間焼成した
5)　1N-H_3PO_4 溶液200 ml に NZ-O，10 g を室温で24時間浸漬後水洗・乾燥し500℃，3 時間焼成した
6)　1N-NH_4F 溶液200 ml に NZ-O，10 g を室温で24時間浸漬後水洗・乾燥し500℃，3 時間焼成した
7)　1N-HCl 溶液200 ml に NZ-O, 10 g を75℃ で 8 時間浸漬水洗処理を 3 回繰返して乾燥し500℃, 3 時間焼成した
8)　1N-HCl 溶液200 ml に NZ-O, 10 g を85℃ で 8 時間浸漬水洗処理を 3 回繰返して乾燥し500℃, 3 時間焼成した
9)　1N-HCl 溶液200 ml に NZ-O，10 g を85℃ で 8 時間浸漬水洗処理を 3 回繰返した後，うち2 g に1N-NaOH 溶液200 ml を吸引濾過で接触させ水洗・乾燥し500℃，3 時間焼成した

3.5　酸およびアンモニウム塩処理による天然ゼオライトの表面積と構造変化

天然ゼオライトの表面処理方法により活性に違いが生ずる要因をさぐる一環として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区分けして整理したものが図 7 である。図から明らかなように，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，天然ゼオライトを浸漬処理することにより，天然ゼオライト中に含まれている不純物が溶出したために単位重量当たりのゼオライト含有量が増加したことによるか，もしくはゼオライトの細孔入口を塞いでいた不純物が溶出あるいは除去されることによって有効表面積が拡大したものか，あるいはその両方の要因によるものと思われる。しかし，そうした場合に硫酸処理よりも硫酸アンモニウム処理の方が表面積が大きくなることについては，硫酸処理によってゼオライト結晶の構造破壊が一部起こることも考えられるが，その詳しい原因は現段階では不明である。

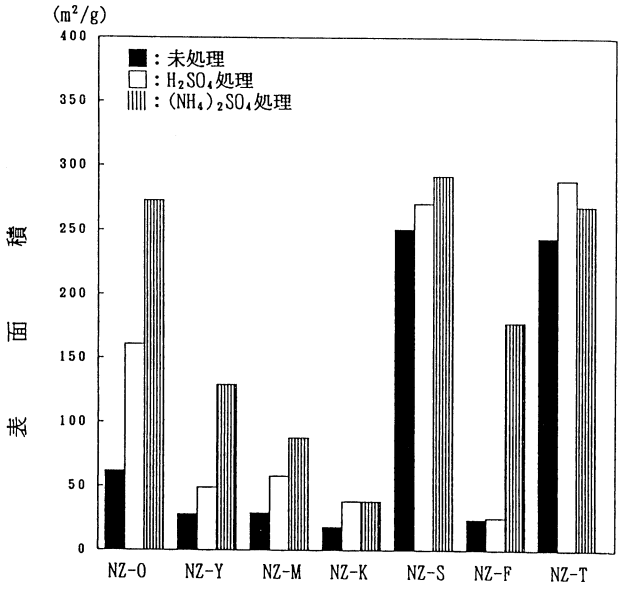

図7　未処理，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理による種々の天然ゼオライトの表面積

図8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について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量に依存していることを示しているが，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がこの処理後の表面積の違いによるものであり，換言すれば天然ゼオライトの純度に依存しているものと考えられる。

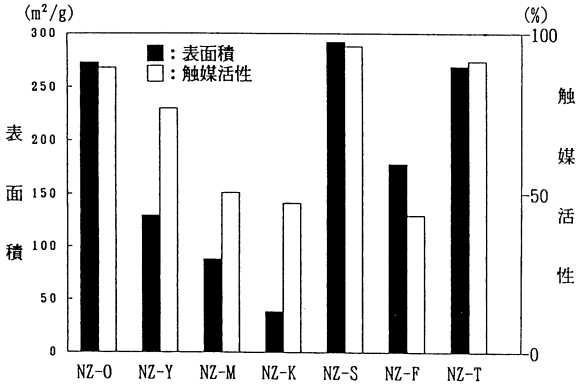

図8　硫酸アンモニウム処理による種々の天然ゼオライトの表面積およびクメンの分解活性

硫酸および硫酸アンモニウム処理による NZ-O 触媒の構造の変化を X 線回析法で検討した。その結果、図 9 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-O 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。このことと先に記した濃度による活性変化が観察されないことなどにより，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理による NZ-O 触媒の結晶構造の大きな変化は起こっていないものと考えられる。

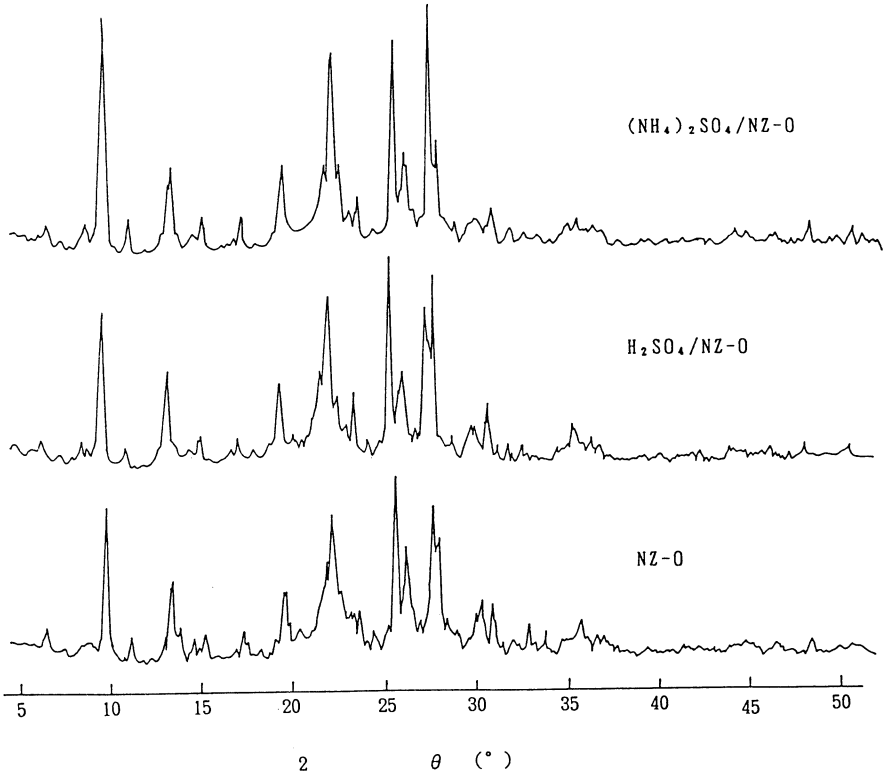

図 9　未処理，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理 NZ-O 試料の XRD パターン

3.6　表面処理による活性発現機構

酸およびアンモニウム塩処理による天然ゼオライト上での酸点の発現機構を明らかにするために，未処理および浸漬処理 NZ-O 試料での昇温排気による赤外線吸収スペクトルを測定した。図10は，1N の硫酸アンモニウム溶液で浸漬処理を施した NZ-O 試料で昇温排気を行った結果である。これより，100°C の真空排気では1450 cm^{-1} 付近にアンモニウムイオンに基づく吸収がみられるが，3500 cm^{-1} 付近にはとくに目立った吸収は認められない。しかし，これをさらに昇温して排気していくと1450 cm^{-1} 付近のアンモニウムイオンに基づく吸収は300°C で最大となった後減少し，替わ

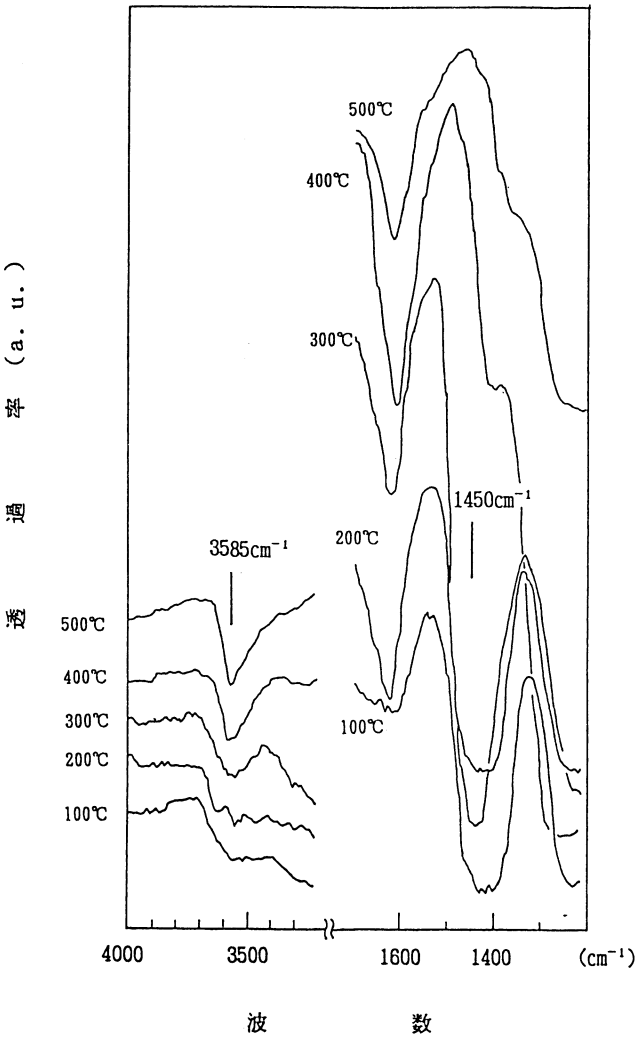

図10 硫酸アンモニウム処理 NZ-O の未焼成試料の昇温排気による IR スペクトルの変化

って3585 cm^{-1} 付近の酸性水酸基に基づくと考えられる吸収が観察された。また，図11は，1N 硫酸で浸漬処理を施した NZ-O 試料で昇温排気を行った結果である。これは硫酸アンモニウム処理試料と異なり，1450 cm^{-1} 付近に吸収は現れず，300°C より高温で3585 cm^{-1} の酸性水酸基に基づくと考えられる吸収が観察された。100°C や200°C で酸性水酸基に基づく明確な吸収を確認できないが，これは天然ゼオライト上に存在している吸着水の影響も考えられる。

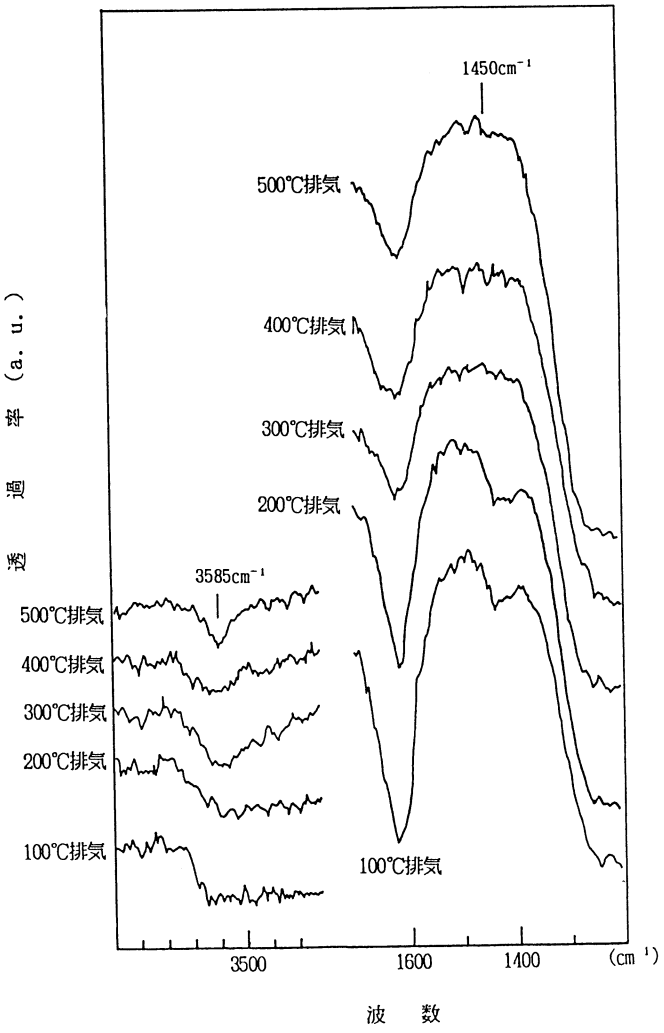

図11 硫酸処理 NZ-O の未焼成試料の昇温排気による IR スペクトルの変化

以上の結果より，硫酸アンモニウム処理では交換されたアンモニウムイオンが加熱によってブレンステッド酸点となり，硫酸処理では直接ブレンステッド酸点が発現するものと考えられる。

天然ゼオライトに酸およびアンモニウム塩による表面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さらに確認するため，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。図12は，NZ-O での未処理，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理試料のアン

モニア吸着の赤外線吸収スペクトルである。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ブレンステッド酸点に基づく1450 cm^{-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。

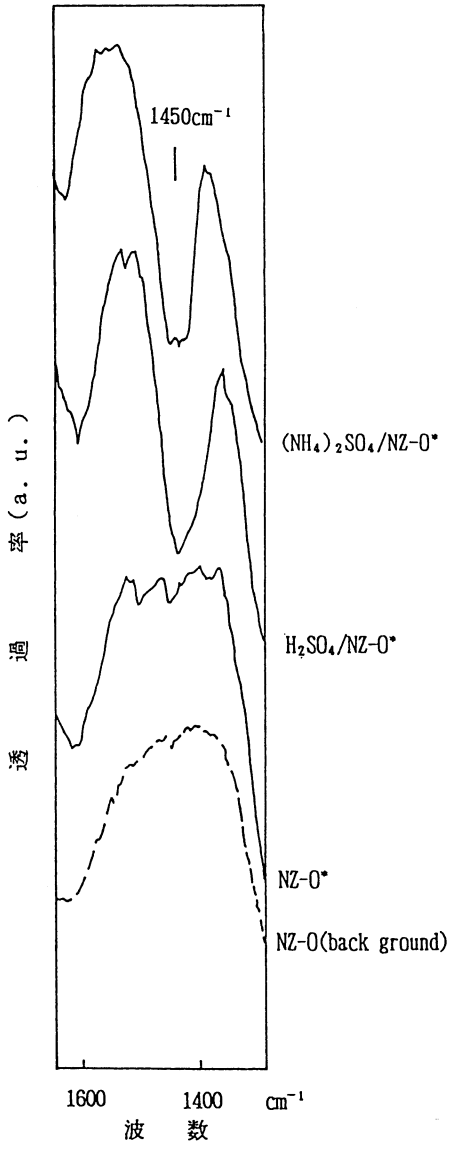

図12 アンモニア吸着による未処理，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理 NZ-O 試料の IR スペクトル
＊室温でアンモニア吸着後200℃で真空排気

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の進行でも十分予想できることではあるが，それを確かめるために，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を未処理，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理を施した NZ-O 試料に吸着させ，その赤外線吸収スペクトルを測定した。結果を図13に示す。ピリジンを酸点に吸着させるとその赤外線吸収スペクトルは，酸点がブレンステッド酸点ならば1545 cm^{-1} 付近に，ルイス酸点ならば1440 cm^{-1} 付近に現れ，1485 cm^{-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13はまさにそのことを示しており，未処理試料にみ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。

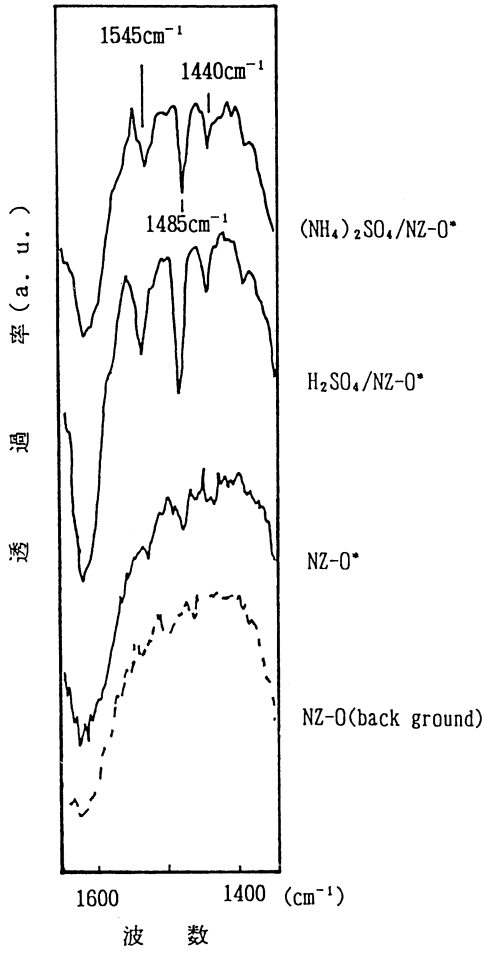

図13 ピリジン吸着による未処理，硫酸処理および硫酸アンモニウム処理 NZ-O 試料の IR スペクトル
＊室温でピリジン吸着後200°C で真空排気

以上の結果をもとに，天ゼオライトの硫酸および硫酸アンモニウム処理によるブレンステッド酸点発現機構を図14のように考えた。

この酸点発現機構において，天然ゼオライトをアンモニウム塩溶液で処理すると，ゼオライト中のナトリウムなどの金属イオンがアンモニウムイオンと交換する。その後，ゼオライトを500°Cで焼成するとアンモニウムイオンが分解してアンモニアとして脱離し，ブレンステッド酸点が形成され，種々の酸触媒反応に有効な活性点が発現するものと考えられる。また，酸溶液で処理した場合は，ゼオライト中のナトリウムなどの金属イオンがプロトンと直接イオン交換し，ブレンステッド酸点が発現するものと考えられる。

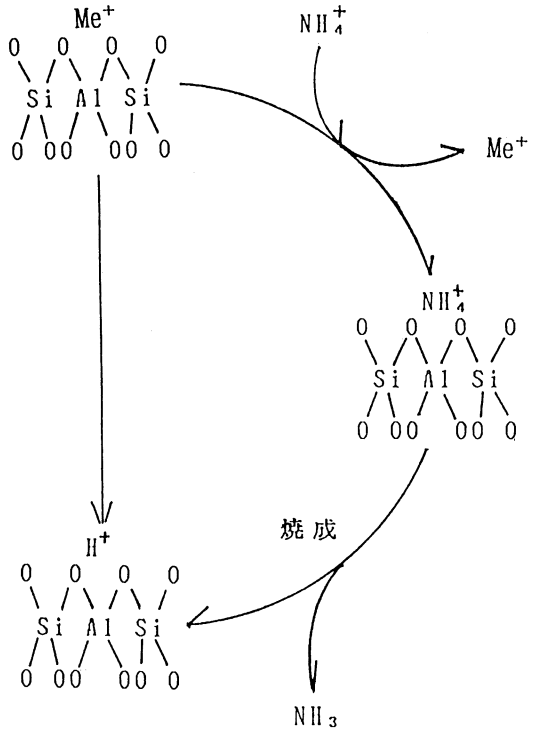

図14 天然ゼオライトの酸およびアンモニウム塩処理によるブレンステッド酸点発現機構

4．結　言

酸およびアンモニウム塩で表面処理した天然ゼオライトによる種々の酸触媒反応を行い，次の知見を得た。

(1) アンモニウム塩水溶液の還流処理および浸漬処理によってNZ-O試料の2-PAの脱水反応に

対する触媒活性は著しく向上した。また，処理法の差異およびアンモニウム塩の種類による活性向上の差異はほとんど認められなかった。これより，より簡便な方法である浸漬処理で，天然ゼオライトの高い処理効果を得られることがわかった。

(2) 今回行ったいずれの酸触媒反応においても，天然ゼオライトに酸あるいはアンモニウム塩で表面処理を施すことによって触媒活性が著しく向上することが明らかになった。また，0.5N 以上の酸あるいはアンモニウム塩水溶液処理では，濃度による活性の差異はみられず，低濃度でも充分な処理効果が得られることが明らかになった。

(3) 天然ゼオライトの表面処理において，処理溶液や処理方法に種々の工夫を凝らすことにより，触媒表面のコーキングを抑制し，触媒寿命を改善できることが明らかになった。

(4) 天然ゼオライトに酸あるいはアンモニウム塩処理を施すことによって，その表面積を大きくできることが明らかになるとともに，表面積の増加と触媒活性向上の相関が確認された。また，酸およびアンモニウム塩処理によって天然ゼオライトの基本構造に大きな変化が起こらないことも明らかになった。

(5) 酸あるいはアンモニウム塩処理によって触媒活性が向上するのは，天然ゼオライトの表面上に新たなブレンステッド酸点が多数生成するためであることが確認された。

以上のように，天然ゼオライトに酸およびアンモニウム塩を用いて浸漬処理を施すことによって，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。今後，触媒調製法を工夫・改善し，触媒反応におけるコーキングを制御して失活を大幅に抑制できれば，天然ゼオライトの高機能化による，より有効な利用法が開発できるものと考えられる。

参 考 文 献

1）原　伸宣・高橋　浩：ゼオライト―基礎と応用―，講談社，39（1975）
2）富永博夫：ゼオライトの科学と応用，講談社，300（1987）
3）湊　秀雄：化学と工業，Vol. 38, No. 11, 838-847 (1985)
4）鳥居一雄：ゼオライト，Vol. 1, No. 4, 63-71 (1978)
5）原　伸宣：有機合成化学，Vol. 36, No. 2, 117-132 (1978)
6）慶伊富長・小野嘉夫：現代化学，No. 5, 16-24 (1972)