

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14481

研究課題名(和文)ホスホニウム化合物を構造規定剤/リン修飾剤に用いた高耐久性小細孔ゼオライトの開発

研究課題名(英文) Development of small-pore zeolites with enhanced durability utilizing phosphonium compounds as both a structure-directing agent and a phosphorous modification agent

研究代表者

佐野 庸治 (Sano, Tsuneji)

広島大学・工学研究科・教授

研究者番号：80251974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：分子レベルの大きさの均一なマイクロ細孔を有する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・組成の安定性である。本研究では、アンモニウムカチオンとホスホニウムカチオンの2つを同時に構造規定剤として用いるゼオライト水熱転換(ゼオライトを出発原料に用いて目的のゼオライトを合成)により、新規なリン修飾法を開発することを目指した。その結果、リン修飾率の増大とともに8員環ゼオライトの耐熱性が著しく向上することを明らかにした。また、本手法を窒素酸化物のアンモニア選択還元(NH₃-SCR)触媒の調製に応用し、高性能なリン修飾8員環ゼオライト触媒を開発した。

研究成果の概要(英文)：Microporous aluminosilicate zeolites, which have attractive structural features in terms of their selective separation, storage, and conversion of suitable chemicals, are important industrial materials vital both environmentally and commercially. We have now attempted to synthesize P-modified small-pore zeolites using a mixture of N-containing OSDA(ammonium cation) and P-containing OSDA(phosphonium cation). The phosphorus-modified zeolites had high thermal stability. In addition, in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃(NH₃-SCR), the Cu-loaded phosphorus-modified zeolite catalysts exhibited NO conversion above 80%, even after hydrothermal treatment at 1173 K for 8 h, indicating extremely high hydrothermal stability. Therefore, the use of P-containing OSDAs as phosphorous modification agents is the most promising method for preparing phosphorus-modified small-pore zeolites with enhanced thermal/hydrothermal stability.

研究分野：ゼオライト化学

キーワード：ゼオライト 水熱転換 リン修飾 NH₃-SCR

1. 研究開始当初の背景

分子レベルの大きさの均一なミ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、その“分子ふるい作用”、“固体酸性”、“イオン交換能”等により、我々の生活を身近で支える機能性ナノ空間材料として古くから幅広い分野で利用されている。石油改質及び化学工業における固体酸触媒、イオン交換剤、脱水剤、直近では福島第一原子力発電所からの放射性汚染水の浄化のための吸着剤としても使用されている。そのため、新たな機能発現を目指し様々な結晶構造を有する機能性材料ゼオライトの設計及び合成に関する研究が世界各国で精力的に行われている。中でも4程度程度の細孔径を有する8員環ゼオライト(CHA, AEI, LEV, AFX)は、「自動車排ガス中の窒素酸化物のアンモニア選択還元(NH₃-SCR)」、「バイオエタノールからのプロピレン高選択的合成」、「省エネルギー型の蒸留代替技術である膜分離」等への応用が期待されている。しかし、ゼオライトは準安定物質であり、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・組成の安定性である。自動車排ガス中の窒素酸化物のアンモニア選択還元及びバイオエタノールからのプロピレン高選択的合成ではそれぞれ800~900及び500~600の水蒸気雰囲気下という過酷な反応環境にさらされる。そのためゼオライト結晶の耐熱性/耐水熱性の向上を目的に様々な後処理が行われている。無機及び有機の各種リン化合物の含浸修飾は最も一般的である。10員環(ca.6)や12員環(ca.7)といった細孔径の大きなゼオライトではこのリン修飾は有効であるが、細孔径が4程度の8員環ゼオライトでは、修飾に用いるリン化合物の細孔内への拡散が難しく、これまでリン修飾に成功したという報告例は全くない。

我々は、既存のゼオライトを出発原料に用いて目的のゼオライトを合成するゼオライト水熱転換法を開発した(触媒、53, 392(2011))。このゼオライト転換過程では、出発ゼオライトの分解により局所的秩序構造を有する構造ユニット(ナノパーツ)が形成され、それらが構造規定剤として作用するアンモニウムカチオン存在下で有機的に結合して行くことにより核形成・結晶成長が進行するため、結晶化時間を大幅に短縮できる。

本研究では、アンモニウムカチオンとホスホニウムカチオンの2つを同時に構造規定剤として用いることにより、ゼオライト結晶合成の段階でリン修飾に必要なリン源をゼオライト結晶の細孔内に導入する。細孔内に制御されて導入されたホスホニウムカチオンを熱分解/酸化することにより、効率的なリン修飾を可能とする。

2. 研究の目的

我々の開発した既存のゼオライトを出発原料に用いて目的のゼオライトを合成する

ゼオライト水熱転換法により、効率的なリン修飾が可能となるゼオライトの新規なリン修飾法を開発するとともに、高耐久性8員環ゼオライトの合成法の確立を目指す。すなわち、アンモニウムカチオン(N-OSDA)とホスホニウムカチオン(P-OSDA)の2つを同時に構造規定剤として用いることにより、ゼオライト結晶合成の段階でリン修飾に必要なリン源をゼオライト結晶の細孔内に導入する。その後、細孔内に制御されて導入されたホスホニウムカチオンを熱分解/酸化することにより、効率的なリン修飾を行う。この新規なリン修飾法をCHA, AEI, LEV及びAFX型の8員環ゼオライトに適用し、高性能な窒素酸化物のアンモニア選択還元(NH₃-SCR)触媒を開発する。

3. 研究の方法

ゼオライト水熱転換法を利用した高耐久性8員環小細孔ゼオライトの合成法を確立するためには、アンモニウムカチオンとホスホニウムカチオンの割合を変えながら、2つを同時に構造規定剤に用いたゼオライト水熱転換条件を明らかにする必要がある。まず、合成温度・時間、アルカリ濃度、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、種結晶、鉱化剤等を様々に変えてFAU型ゼオライトからの8員環ゼオライトの合成条件を検討する。次に、細孔内のホスホニウムカチオンの熱分解/酸化条件を詳細に検討し、ゼオライトの耐熱性に及ぼすリン含有量(P/Al比)及びリン種の化学状態を明らかにする。最終的には、ホスホニウムカチオンを用いた効率的なリン修飾を可能とする新規なリン修飾法を開発するとともに、高耐熱性/耐水熱性の高かった8員環小細孔ゼオライトを用いてCu担持触媒を調製し、そのNH₃-SCR触媒性能を調査する。

4. 研究成果

ゼオライトを原料としたゼオライト合成「ゼオライト水熱転換法」では「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。ゼオライト水熱転換過程では、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。

ところで、8員環細孔(ca.4)を有する小細孔径ゼオライト(CHA, AEI, LEV, AFX)は、窒素酸化物のアンモニア選択還元(NH₃-SCR)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後処理は必ずしも期待通りの効果を示していない。ゼオライト水熱転

換法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. 1にはN,N,N-トリメチルアダマンチルアンモニウムカチオンとテトラエチルホスホニウム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N,N,N-トリメチルアダマンチルアンモニウムカチオンは焼成により完全に除去される。一方、テトラエチルホスホニウムカチオンは熱分解/酸化によりリン酸化合物を生成し、これによりゼオライト骨格がリン修飾をされる。

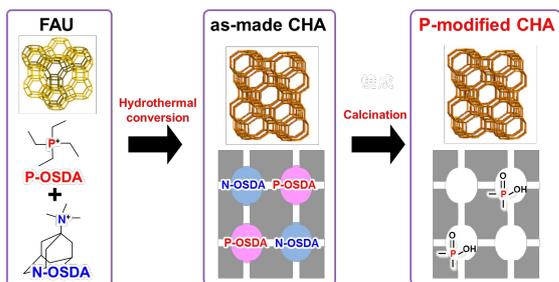


Fig. 1 Synthesis of phosphorus modified small pore zeolite by the dual-template method with a mixture of N-OSDA and P-OSDA.

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. 2(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。

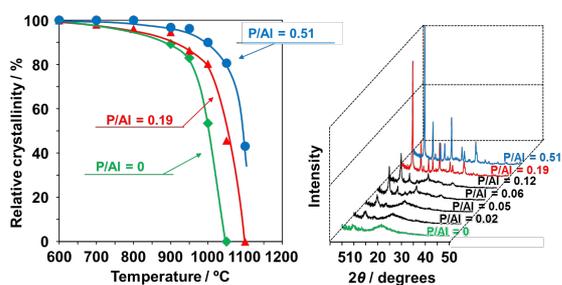


Fig. 2 (A) Relative crystallinity of CHA zeolites with different P/Al ratios after calcination at various temperatures for 1 h. (B) XRD patterns of CHA zeolites with various P/Al ratios after calcination at 1050°C for 1 h.

また Fig. 3 から明らかなように、N,N-ジエチル-2,6-ジメチルピペリジニウムカチオンとテトラエチルホスホニウムカチオンを用いた2成分混合系でも耐水熱安定性に優れ

たリン修飾AEIゼオライトが合成できることを確認した。なお、リン未修飾CHA及びAEI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。以上のことより、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とが分かった。

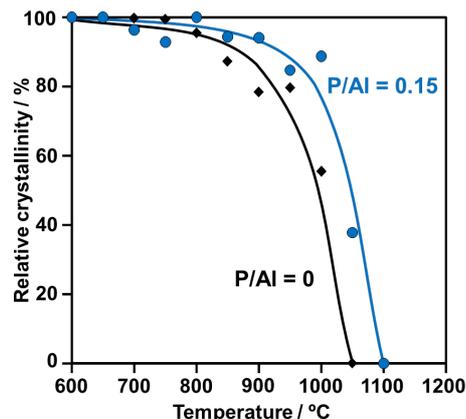


Fig. 3 Relative crystallinity of P-free and P-modified AEI zeolites after calcination at various temperatures for 1 h.

次に、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。Cu担持CHA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°C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°C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. 4から明らかなように、リン未修飾CHA触媒では、水熱処理時間の増加とともに、反応温度200°CにおけるNO転化率は低下し、900°C・8時間水熱処理後のNO転化率は50%程度であった。これは、高温の水蒸気によってゼオライト骨格からの脱アルミニウムが進行し、イオン交換サイトに保持さ

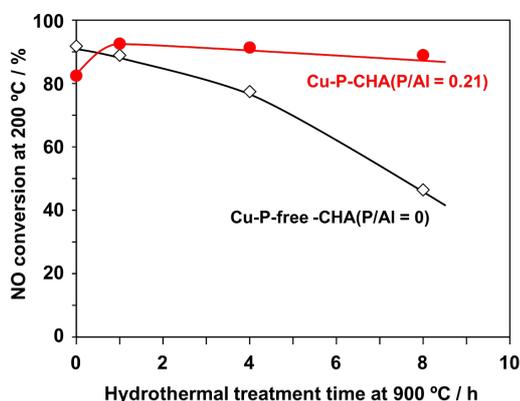


Fig. 4 NO conversions over Cu-loaded CHA catalysts at 200°C plotted against hydrothermal treatment time at 900°C

れていた活性種 Cu イオンが酸化銅などの非活性種へと変換されたためと考えられる。一方、リン修飾 CHA 触媒は水熱処理後、Cu イオンの活性サイトへのイオン交換が進行したことによると考えられる NO 転化率の向上が観察されるとともに、8 時間水熱処理後も 80 %以上の活性を維持していた。

Fig. 5 には CHA 触媒における NO 転換率の温度依存性を示す。水熱処理の有無にかかわらず、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。さらに、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。

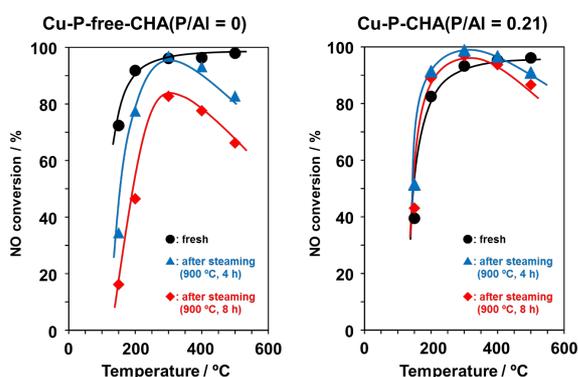


Fig. 5 Relationship between reaction temperature and NO conversion for Cu-P-free CHA and Cu-P-CHA catalysts before and after hydrothermal treatment at 900 °C.

反応後の触媒の XRD パターン (Fig. 6) において、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。なお、反応の前後で物性値にほとんど変化がないことから、反応中に

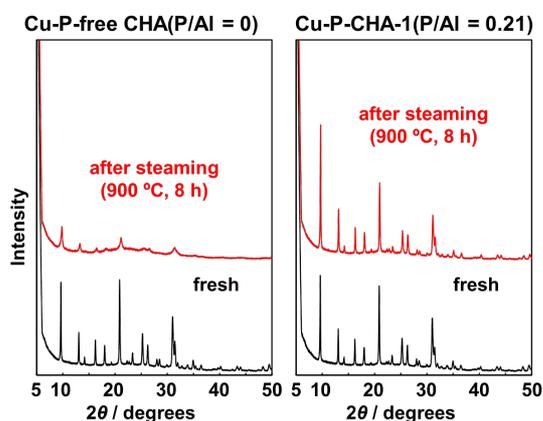


Fig. 6 XRD patterns of Cu-loaded CHA catalysts (hydrothermally treated at 900 °C for 8 h) after the NH₃-SCR of NO_x reaction.

活性サイトである Cu イオンやゼオライト骨格を修飾している P 種の溶出が起っていないことを確認した。以上の結果からリン修飾 CHA 触媒は耐水熱安定性に非常に優れていることが明らかとなった。

Fig. 7 には Cu 担持 AEI 触媒の耐水熱安定性の結果を示す図から明らかなように、同様のリン修飾の効果は AEI ゼオライトでも確認された。

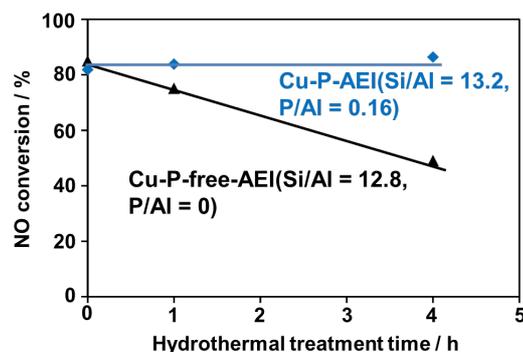


Fig. 7 NO conversions over Cu-loaded CHA catalysts at 200 °C plotted against hydrothermal treatment time at 900 °C

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。NH₃-SCR 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、我々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。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

Synthesis of phosphorus-modified AFX zeolite using a dual-template method with tetraethylphosphonium hydroxide as phosphorus modification agent, E.Mitani, Y.Yamasaki, N.Tsunoji, M.Sadakane, T.Sano, Microporous Mesoporous Mater., 267, 192-197 (2018) 査読有

A Collective Case Screening of the Zeolites made in Japan for High Performance NH₃-SCR of NO_x, V.Subramaniam, T.Onishi, Y.Shimada, Y.Kubota, T.Masuda, Y.Nakasaka, M.Matsukata, K.Itabashi, T.Okubo, T.Sano, N.Tsunoji, T.Yokoi, M.Ogura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 91, 355-361 (2018) 査読有

An isomorphously substituted Fe-BEA zeolite with high Fe content: facile synthesis and

characterization, Y.Naraki, K.Ariga, H.Oka, H.Kurashige, T.Sano, J. Nanosci. Nanotechnol., 18, 11-19 (2018) 査読有

ZTS-1 and ZTS-2: Novel intergrowth zeolites with AFX/CHA structure, Y.Naraki, K.Ariga, K.Nakamura, K.Okushita, T.Sano, Microporous Mesoporous Mater., 254, 160-169 (2017) 査読有

Thermally stable nanosized LEV zeolite synthesized by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence of N,N-dimethylpiperidinium cation, N.Funase, T.Tanigawa, Y.Yamasaki, N.Tsunoji, M.Sadakane, T.Sano, J. Mater. Chem. A, 5, 19245-19254(2017) 査読有

Thermally stable nanosized LEV zeolite synthesized by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence of N,N-dimethylpiperidinium cation, N.Funase, T.Tanigawa, Y.Yamasaki, N.Tsunoji, M.Sadakane, T.Sano, J. Mater. Chem. A, 5, 19245-19254(2017) 査読有

Design of a highly active base catalyst through utilizing organic-solvent- treated layered silicate Hiroshima University Silicates, N.Tsunoji, M.Bandyadhyay, Y.Yagenji, H.Nsihida, M.Sadakane, T.Sano, Dalton Trans., 46, 7441-7450 (2017) 査読有

Incorporation of various heterometal atoms in CHA zeolites by hydrothermal conversion of FAU zeolite and their performance for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, T.Takata, N.Tsunoji, Y.Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, Microporous Mesoporous Mater., 246, 89-101 (2017) 査読有

Mesoporous MCM-48 immobilized with amine propyl triethoxy silane: A potential catalyst for transesterification of triacetin, M. Bandyopadhyay, N. Tsunoji, T. Sano, Catal. Lett., 147, 1040-1050 (2017) 査読有

Synthesis of Fe-based BEA zeolites in fluoride media and their catalytic performance in the NH₃-SCR of NO_x, Y.Naraki, K.Ariga, T.Sano, Adv. Porous Mater., 4, 125-133 (2016) 査読有

Fe species in isomorphously substituted Fe-based BEA zeolites for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x, Y.Naraki, K.Ariga, H.Oka, H.Kurashige, T.Sano, Adv. Porous Mater., 4, 91-101 (2016) 査読有

Hydrothermal conversion of titanated FAU to AEI zeolite and its enhanced catalytic performance for NO_x reduction, N.Funase, T.Takata, N.Tsunoji, Y.Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, Adv. Porous Mater., 4, 62-72 (2016) 査読有

Development of ZSM-5-type zeolite catalysts containing alkaline earth metals for conversion of methanol to light olefins, H.Okado, T.Sano, H.Takaya, Adv. Porous Mater., 4, 9-23 (2016) 査読有

Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite, T.Takata, N.Tsunoji, Y.Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, Microporous Mesoporous Mater., 225, 524-533 (2016) 査読有

One-pot synthesis of phosphorus-modified AEI zeolites derived from the dual-template method as a durable catalyst with enhanced thermal/hydrothermal stability for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃, Y. Kakiuchi, Y.Yamasaki, N.Tsunoji, Y. Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, Chem. Lett., 45, 122-124 (2016) 査読有

Synthesis of phosphorus-modified small-pore zeolites utilizing tetraalkyl phosphonium cations as both structure-directing and phosphorous modification agents, Y.Yamasaki, N.Tsunoji, Y.Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, Microporous Mesoporous Mater., 223, 129-139 (2016) 査読有

〔国際学会発表〕(計3件)

Phosphorus-modified small pore zeolite with enhanced thermal/hydrothermal stability and its high catalytic performance of selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, The 3rd Euro-Asia Zeolite Conference, Bali (2017)

Facile synthesis of phosphorus-modified small pore zeolites with tetraalkylphosphonium cations and their NH₃-SCR catalytic performance, Y.Kakiuchi, Y.Yamasaki, N.Tsunoji, Y.Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, 7th International FEZA Conference, Sofia, Bulgaria (2017)

Synthesis and characterization of titanated AEI zeolite by hydrothermal conversion of titanated FAU zeolite, N.Funase, N.Tsunoji, Y.Takamitsu, M.Sadakane, T.Sano, 7th International FEZA Conference, Sofia, Bulgaria (2017)

〔図書〕(計1件)

触媒劣化 原因、対策と長寿命触媒開発、佐野庸治、シーエムシー出版、p.187-195(2018)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称：リンを含有し、連晶構造を有する小細孔オライト及びその製造方法
発明者：佐野庸治、定金正洋、津野地直、高光泰之
権利者：広島大学、東ソー株式会社
種類：特許
番号：特願 2018-029368
出願年月日：平成 30 年 2 月 22 日
国内外の別：国内

名称：リンを含有するGME型ゼオライト
およびその製造方法
発明者：佐野庸治、定金正洋、津野地直、高
光泰之
権利者：広島大学、東ソー株式会社
種類：特許
番号：特願 2017-213835
出願年月日：平成 29 年 11 月 6 日
国内外の別： 国内

名称：リンを含有するAFX型ゼオライト
およびその製造方法
発明者：佐野庸治、定金正洋、津野地直、高
光泰之
権利者：広島大学、東ソー株式会社
種類：特許
番号：特願 2017- 34667
出願年月日：平成 29 年 2 月 27 日
国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/catalche/>

6．研究組織

(1)研究代表者

佐野 庸治 (SANO TSUNEJI)
広島大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80251974

(2)研究分担者

津野地 直 (TSUNOJI NAO)
広島大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40758166