

—ノ—ト—

1-ブタノール存在下でのゼオライト合成におけるシリカ源の影響

(2000年3月23日受理)

窪田 要一・近江 靖則・魚住 俊也・佐野 庸治*

1 緒 言

疎水性である高シリカゼオライトの水熱合成には、有機アミン、クラウンエーテル、アミノアルコールおよび脂肪族カルボン酸など種々の有機化合物が用いられている^{1)–5)}。しかしながら、18-Crown-6 存在下での EMT 型ゼオライト(慣用名:ヘキサゴナルフォージャサイト)合成⁶⁾⁷⁾の際に見られるような、明確に有機化合物が生成するゼオライトの結晶構造を規制している、いわゆる Structure-directing agent (SDA) として作用している例はごくわずかである。他の有機化合物の存在下においては、同一の有機化合物を用いても、出発水性ゲル混合物の組成および合成条件(温度、時間)の違いにより何種類ものゼオライトが生成することから、単にゼオライトの細孔構造を安定化させるだけの細孔充填剤の役割と考えられている。しかしながら、ゼオライト合成におけるこれらの有機化合物の詳細な役割についてはいまだ明らかにされていない。

著者らは比較的分子構造の簡単な脂肪族アルコールを用いたゼオライト合成について検討しており、1-ブタノール存在下アルカリ源に水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを用いた場合に、非常に結晶性の高い MFI (ZSM-5) および TON 型 (Theta-1) ゼオライトがそれぞれ得られることをすでに見出した⁸⁾⁹⁾。本研究では、このゼオライト合成における 1-ブタノールの作用機構を明らかにするため、シリカ源、熟成時間および 1-ブタノール添加の影響について検討した。その結果、得られるゼオライトの結晶構造が用いるシリカ源の比表面積に大きく依存すること、および 1-ブタノール添加によりクリストバライトの副生が抑制されることがわかったので報告する。

2 実 験

2.1 ゼオライトの合成

1-ブタノール存在下でのゼオライト合成は以下のように行った。シリカ源に硝酸アルミニウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、1-ブタノール(*n*-BuOH)を順次加え、室温で0.5–3時間攪拌し、出発水性ゲル混合物(*n*-BuOH:0.4 K₂O:0.014 Al₂O₃:SiO₂:40 H₂O)を調製した。なお、シリカ源にはコロイドシリカ(カタロイド SI-30、触媒化成製、SiO₂=30.4 wt%, Na₂O=0.42 wt%)、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)、BET 比表面積の異

なる各種フェームドシリカ(日本アエロジル社製)および石英(Merck 社製)を用いた。

次に、調製した水性ゲル混合物を内容積 300 mL のステンレス鋼製オートクレーブに仕込み、500 rpm で攪拌しながら約 2 時間で室温から反応温度(160 °C)まで昇温し、その後自己圧力下で 72 時間水熱処理した。反応後生成した固形物を蒸留水で十分洗浄し、120 °C で 15 時間乾燥した。

2.2 ゼオライトのキャラクタリゼーション

ゼオライトの同定は X 線回折装置(理学電機工業株式会社 RINT 2000)を用いて行った。ゼオライトの結晶形態は走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製 S-4000)を用いて観察した。ゼオライトのバルクの組成分析は、蛍光 X 線分析装置(Philips 社製 PW2400)を用いて行った。FT-IR スペクトルは、拡散反射型 FT-IR 装置(日本電子株式会社 JIR-7000)を用いて、400 °C で 2 時間真空排気処理した後、室温で分解能 4 cm⁻¹、積算回数 500 回の条件で測定した。¹³C CP MAS NMR スペクトルは固体高分解能 NMR 装置(Bruker 社製 S-400)を用いて室温で測定した。ゼオライトの熱分析は、熱重量分析装置(セイコーインスツルメンツ株式会社 SSC5200)を用いて、空気気流中(40 mL/min)、昇温速度 10 °C/min の条件で 30 °C から 600 °C の範囲で行った。

3 結果および考察

3.1 シリカ源の影響

n-BuOH 存在下各種シリカ源を用いてゼオライト合成を行った結果を Table 1 に示す。アルカリ源として KOH を用いた場合、得られるゼオライトの結晶構造は用いたシリカ源の種類に大きく依存し、コロイダルシリカ(Exp. No. 1)あるいは BET 比表面積が比較的大きいフェームドシリカ(Exp. Nos. 4, 5, 7, 8)からは TON 型ゼオライトが得られ、BET 比表面積が小さいフェームドシリカ(Exp. No. 9)あるいは石英(Exp. No. 11)からは MFI 型ゼオライトが生成した。なお、アルカリ源として KOH を用いた場合、BET 比表面積 118 および 48 m²/g のフェームドシリカ(Exp. Nos. 7, 8)からは TON 型ゼオライト以外にクリストバライトが副生した。得られた TON 型ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比は、シリカ源の種類に依存せずほぼ同じ値であった。一方、アルカリ源に NaOH を用いた場合(Exp. Nos. 2, 6, 10)、シリカ源の種類に依存せず MFI 型ゼオライトのみが生成した。これらゼオライトの SEM 像を Fig. 1 に示す。コロイダルシリカ(Exp. No. 1)および BET 比表面積の大きなフェームドシリカ(Exp. No. 5)から得られた TON 型ゼオライトの結晶形態は針状であり、BET

北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科, 923-1292
石川県能美郡辰口町旭台 1-1

Table 1 Influence of silica source on crystal phase of zeolite synthesized in the presence of *n*-BuOH^{a)}

| Exp. No. | Silica source | BET specific surface area /m ² g ⁻¹ | Product (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio) + by-product | Si conc. in aqueous phase of synthesis gel /10 ⁻⁵ mol L ^{-1c)} |
|------------------|------------------|---|---|--|
| 1 | Colloidal silica | — | TON (70) | — |
| 2 ^{b)} | Colloidal silica | — | MFI (49) | — |
| 3 | TEOS | — | Cristobalite | — |
| 4 | Fumed silica | 288 | TON (67) | 156 |
| 5 | Fumed silica | 189 | TON (70) | 127 |
| 6 ^{b)} | Fumed silica | 189 | MFI (51) | — |
| 7 | Fumed silica | 118 | TON + Cristobalite | 80.2 |
| 8 | Fumed silica | 48 | TON + Cristobalite | 1.78 |
| 9 | Fumed silica | 5 | MFI (60) | 0.95 |
| 10 ^{b)} | Fumed silica | 5 | MFI (59) | — |
| 11 | Quartz | 1 | MFI | 0.29 |

a) Synthesis conditions; *n*-BuOH : 0.4 K₂O : 0.014 Al₂O₃ : SiO₂ : 40 H₂O, 160°C, 72 h.

b) NaOH was used instead of KOH as an alkali source.

c) The Si concentration in the aqueous phase of synthesis mixture aged at 60°C for 1 h was determined by ICP.

比表面積の小さなフェームドシリカ (Exp. No. 9) から得られた MFI 型ゼオライトの結晶形態は六角板状であった。これらの結晶形態は文献等¹⁰⁾¹¹⁾で報告されている TON および MFI 型ゼオライトの結晶形態と同じであった。ゼオライトの結晶形態や結晶化速度に及ぼすシリカ源の影響については幅広く研究され、シリケート種の化学構造 (monomeric または polymeric) やその濃度が大きく影響していることが明らかにされている¹²⁾。しかし、ゼオライト結晶の相の決定にシリカ源の影響が顕著に現れた例はほとんどない¹³⁾。

次に、シリカ源の水に対する溶解性に着目して以下の実験を行った。MFI および TON 型ゼオライトを与えた BET 比表面積 5 および 189 m²/g のフェームドシリカを 120 °C, 12 時間の条件で KOH 水溶液に溶解し、これをシリカ源に用いて *n*-BuOH 存在下でゼオライト合成を行った。得られた生成物の X 線回折および SEM 観察より、BET 比表面積 5 m²/g のフェームドシリカからは TON 型ゼオライトが、BET 比表面積 189 m²/g のフェームドシリカからはクリストバライトと Magadiite¹⁴⁾¹⁵⁾の混合物が生成していることが明らかになった。このことは、*n*-BuOH を用いたゼオライト合成においてはゼオライト結晶の相の決定 (ゼオライト前駆物質の形成過程) に出発水性ゲル混合物調製時のシリケート種の濃度が大きく影響を及ぼしていることを示唆している。

そこで、種々の出発水性ゲル混合物を 60 °C で 1 時間熟成し、その水層中の Si 濃度を ICP 発光分析 (セイコーインスツルメンツ株式会社 SPS7700) により測定した。結果を Table 1 に示す。フェームドシリカの BET 比表面積の増大とともに Si 濃度は増加し、水に対する溶解性に大きな違いがあることがわかる。今回測定した Si 濃度は実際の水熱合成中の Si 濃度と異なるため直接比較できないが、この結果は水への溶解性が高いシリカ源を用いると TON 型ゼオライトが、溶解性の低いシリカ源を用いると

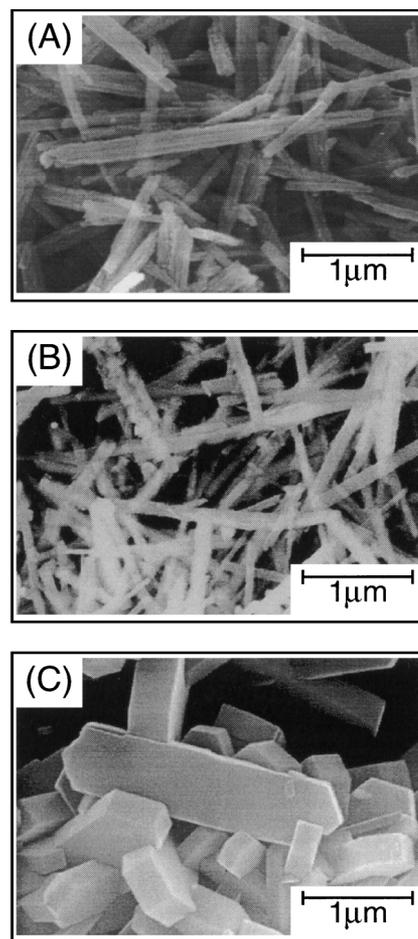


Fig. 1 SEM images of TON and MFI type zeolites synthesized using various silica sources.

(A): TON (Exp. No. 1), colloidal silica, (B): TON (Exp. No. 5), fumed silica (189 m²/g), (C): MFI (Exp. No. 9), fumed silica (5 m²/g).

MFI 型ゼオライトが生成することを示唆している。なお、シリカ源に TEOS を用いた場合にクリストバライトしか生成しなかった理由の詳細は不明であるが、次節の熟成時間の結果を考慮すれば、TEOS の加水分解により生成した水層中のシリケート種濃度がクリストバライト生成に有利な領域になったためと思われる。しかし、水への溶解性が中程度の BET 比表面積 118 および 48 m²/g のフェームドシリカを用いた場合にも TON 型ゼオライト以外にクリストバライトが副生したことから、シリケート種の濃度以外の因子 (たとえばその化学構造の違い) もクリストバライト生成に影響を及ぼしていると思われる。

3.2 熟成時間の影響

次に、ゼオライト前駆物質の形成過程に影響を与える因子の一つとして知られている、熟成時間の影響について検討を行った¹⁶⁾。シリカ源に熟成時間 0.5 時間で TON 型ゼオライトを与えた BET 比表面積 189 m²/g のフェームドシリカを用い、熟成時間 (室温) を変えてゼオライト合成を行った場合の生成物の XRD パターンを Fig. 2 に示す。熟成時間 1 時間までは TON 型ゼオライトのみが生成したが、それ以上の熟成時間ではクリストバライ

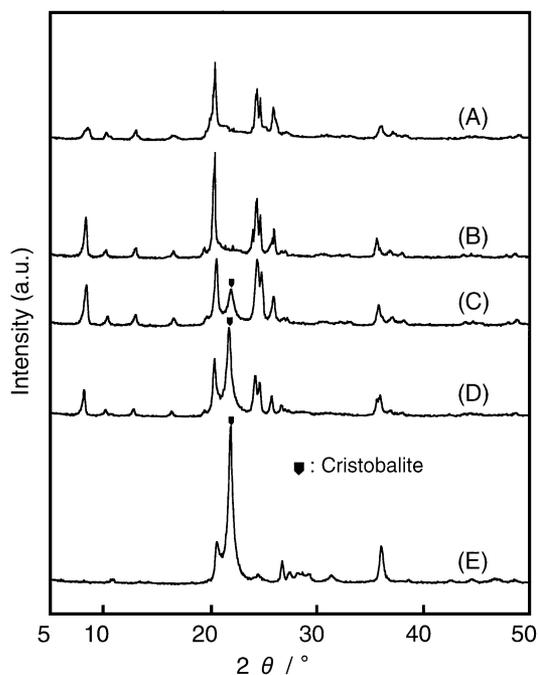


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of products obtained varying aging time at room temperature. (A): 0.5 h, (B): 1.0 h, (C): 1.5 h, (D): 2.0 h, (E): 3.0 h. Silica source: Fumed silica ($189 \text{ m}^2/\text{g}$).

Table 2 Influence of aging time at 60°C on Si concentration in the aqueous phase of synthesis mixture prepared with fumed silica ($189 \text{ m}^2/\text{g}$)

| Aging time/h | Si/ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1\text{b}}$ |
|-------------------|--|
| 0.5 | 113 |
| 1.0 | 127 |
| 1.0 ^{a)} | 174 |
| 1.5 | 134 |
| 2.0 | 156 |
| 3.0 | 169 |

a) No addition of *n*-BuOH.

b) Determined by ICP.

トが副生しはじめ, 熟成時間3時間ではクリストバライトのみが生成した. 熟成時間を変えた場合の水性ゲル混合物の水層中のSi濃度をTable 2に示す. 熟成時間0.5時間でもSi濃度は高く, BET比表面積 $189 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカはその溶解性が比較的高いことがわかる. Si濃度はその後熟成時間の増加とともに増大した. これらの結果は, 熟成時間1時間以上ではクリストバライト生成に関与するシリケート種濃度が増大していることを示唆している.

3.3 1-ブタノール添加の効果

n-BuOHの役割を明らかにするため, BET比表面積 $189 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカとKOHから調製した*n*-BuOH無添加の出発水性ゲル混合物を用いてゼオライト合成を行った. 得られた生成物のXRDパターンをFig. 3に示す. なお, 比較のため

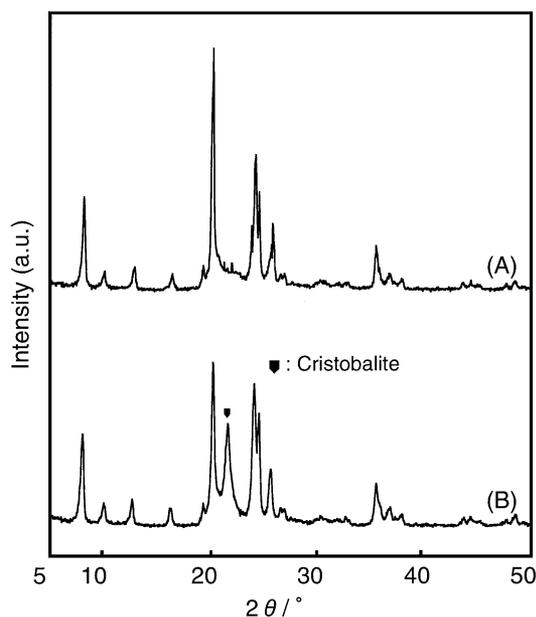


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of products synthesized (A) with and (B) without *n*-BuOH. Silica source: Fumed silica ($189 \text{ m}^2/\text{g}$).

n-BuOH存在下でも合成を行い, 得られた生成物のXRDパターンを併せて示す. *n*-BuOH無添加ではTON型ゼオライトとクリストバライトが生成した. Fig. 2およびTable 2の結果を考慮すれば, このクリストバライトの生成は, *n*-BuOH無添加の水性ゲル混合物の水層中のシリケート種濃度が*n*-BuOH添加の場合に比べて高いことを示唆している. このことは実際*n*-BuOH無添加の水性ゲル混合物の水層中のSi濃度(Table 2)からも確かめられた. すなわち, *n*-BuOHはクリストバライト生成に関与する水層中のシリケート種濃度を減少させていると考えられる.

3.4 ゼオライト中の1-ブタノールの存在形態

水熱合成直後のMFIおよびTON型ゼオライトのFT-IRスペクトルをFig. 4に示す. シリカ源によらず 2800 から 3000 cm^{-1} 付近に脂肪族炭化水素に基づくピークが観察され, このことはゼオライト細孔内に有機物が存在することを示唆している. これらゼオライトの ^{13}C CP MAS NMRスペクトルをFig. 5に示す. 4本のピークが観察され, それぞれのピークの化学シフトは文献で報告されている*n*-BuOH(液体)の値と一致した¹⁷⁾. 以上の結果から, MFIおよびTON型ゼオライトの細孔内には*n*-BuOHが存在していることが明らかとなった.

次に, ゼオライト細孔内に存在する*n*-BuOHが合成の段階で細孔内に取り込まれたのか, あるいはゼオライト結晶が生成した後に細孔内に吸着したのかを明らかにするため, 500°C で焼成し完全に*n*-BuOHを除去した後, *n*-BuOH溶液中に室温で24時間含浸させたゼオライトの熱分析を行った. 結果をFig. 6に示す. 水熱合成直後のMFI型およびTON型ゼオライトは, 焼成後に*n*-BuOHを吸着させたゼオライトに比べて高い温度まで*n*-BuOHの燃焼に基づく重量減少が観察された. これは, 合成直後のゼオライト細孔内に存在する*n*-BuOHは, 焼成後に*n*-BuOHを吸着させた場合の*n*-BuOHとその存在状態が異なる

り、脱離しにくいことを示唆している。すなわち、*n*-BuOH はゼオライト結晶の相を決定する前駆物質形成の段階に大きく関与していると考えられる。

以上の結果より、1-ブタノール存在下でのゼオライト合成において、得られるゼオライトの結晶構造が用いるシリカ源の溶解

性に依存すること、1-ブタノールはクリストバライト生成に関与する水性ゲル混合物の水層中のシリケート種濃度を低下させるとともに、ゼオライト前駆物質(核)形成に大きく関与していることが明らかとなった。

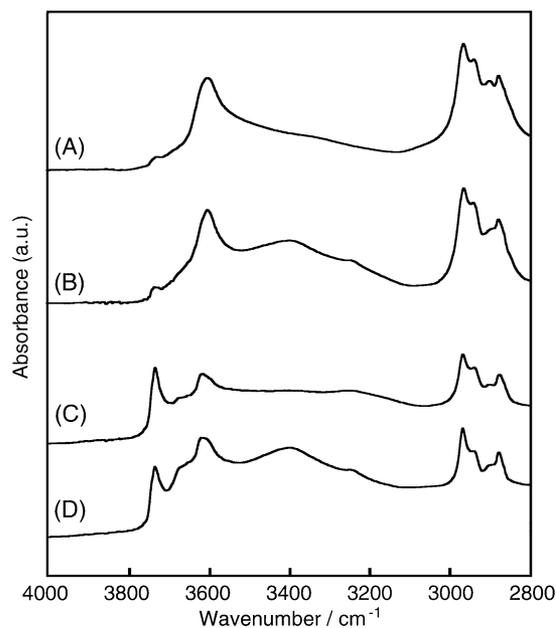


Fig. 4 FT-IR spectra of as-made MFI and TON type zeolites synthesized using different silica source.

(A): MFI (Exp. No. 2), colloidal silica, (B): MFI (Exp. No. 9), fumed silica (5 m²/g), (C): TON (Exp. No. 1), colloidal silica, (D): TON (Exp. No. 5), fumed silica (189 m²/g).

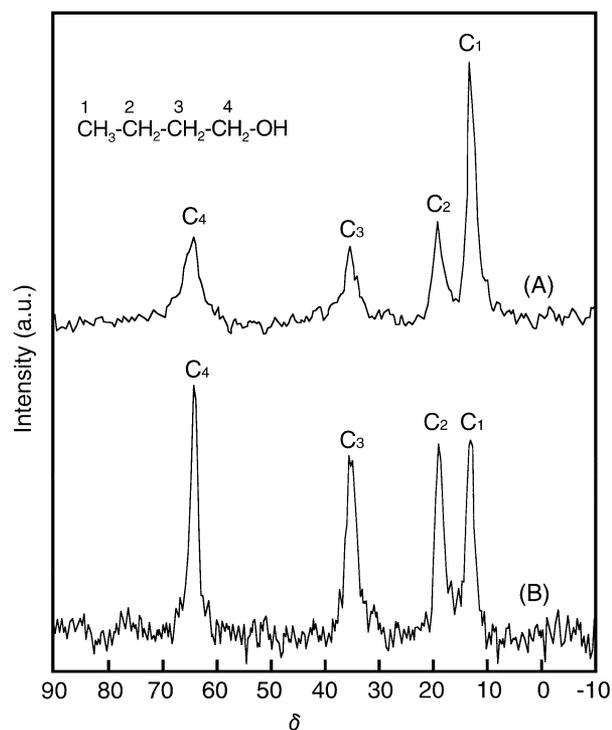


Fig. 5 ¹³C CP MAS NMR spectra of as-made (A) MFI and (B) TON type zeolites.

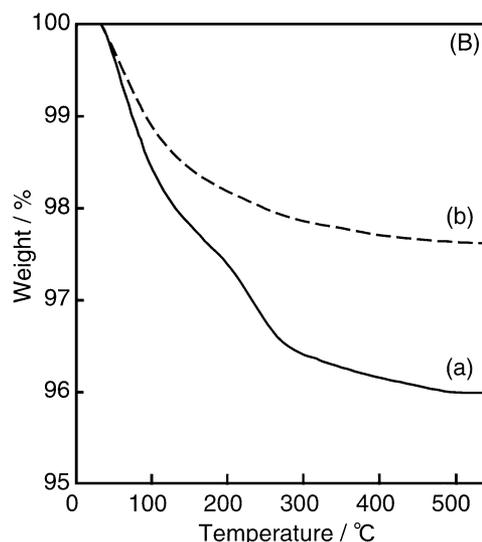
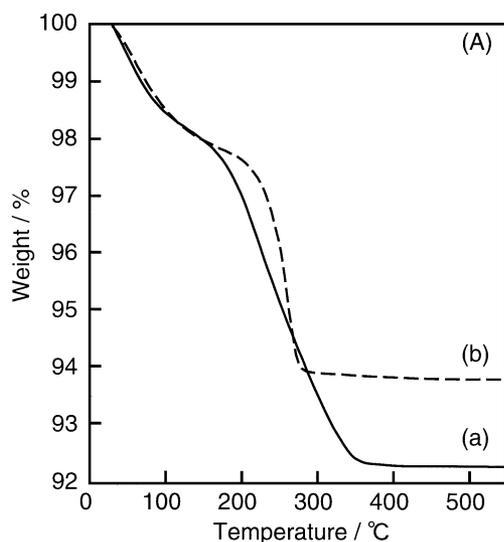


Fig. 6 Thermal gravimetric curves of (A) MFI and (B) TON type zeolites.

(a): The as-made zeolite synthesized in the presence of *n*-BuOH, (b): the calcined zeolite followed by adsorption of *n*-BuOH at room temperature for 24 h.

- 1) Mobil oil, 特公昭 56-49850(1981).
- 2) Mobil oil, 特公昭 57-25490(1982).
- 3) J. Wilkosz, E. Stobiecka, B. Dudek, *Zeolites*, **13**, 581 (1993).
- 4) 三菱化成, アジア石油, 特公昭 59-54620(1984).
- 5) 東レ, 特公昭 58-91032(1983).
- 6) J. P. Arhamcet, M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **3**, 567(1991).
- 7) M. N. Anderson, K. S. Pachis, F. Prebin, S. W. Carr, T. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1660.
- 8) 荒崎修一, 糟野剛一, 佐野庸治, 川上雄資, 庄司 宏, 日化, **1995**, 606.
- 9) T. Sano, A. Suzuki, S. Fukuya, F. Matuoka, Z. B. Wang, K. Soga, Y. Koutoku, *Proc. Int. Zeolite Conf., 12th*, **3**, 2041 (1998).
- 10) A. Araya, B. M. Lowe, *Zeolite*, **4**, 280(1984).
- 11) Z. Gabelica, N. Blow, G. Derouane, *Appl. Catal.*, **5**, 227 (1983).
- 12) P. A. Jacob, J. A. Martensm, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 71 (1987).
- 13) 宮島康高, 窪田好浩, 今田安紀, 後藤康友, 福嶋喜章, 杉 義弘, 第15回ゼオライト研究発表会予稿集, **1999**, 42.
- 14) H. P. Eugster, *Science*, **27**, 1176(1967).
- 15) P. A. Jacob, J. A. Martensm, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 150(1987).
- 16) W. Bo, M. Hongzhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 131(1998).
- 17) C. J. Pouchert, J. Behnke, "The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra", Aldrich Chemical Co., Inc., (1993), Vol. 1, p. 164.

—Note—

Influence of Silica Source on Zeolite Synthesis in the Presence of 1-Butanol

Toshikazu KUBOTA, Yasunori OUMI, Toshiya UOZUMI and Tsuneji SANO*

*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology;
Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292 Japan*

Synthesis of high-silica zeolites in the presence of 1-butanol (*n*-BuOH) was conducted under various conditions to explore the role of silica source, aging time, and *n*-BuOH.

It was found that the solubility of the silica source in the aqueous phase was a critical factor for the formation of zeolite precursor when KOH was employed as an alkali source. MFI (ZSM-5) type zeolites were obtained when fumed silica with small BET specific surface area was employed, whereas TON (Theta-1) type zeolites were formed when fumed silica with large BET specific surface area was employed. It was also found that the addition of *n*-BuOH suppressed the formation of cristobalite. This is probably due to the reduction of the Si concentration in the aqueous phase of the synthesis gel. FT-IR and ¹³C CP MAS NMR measurements of as-made zeolites suggested that *n*-BuOH molecules were occluded in the zeolitic pores of TON and MFI type zeolites at the initial stage of crystallization.

